

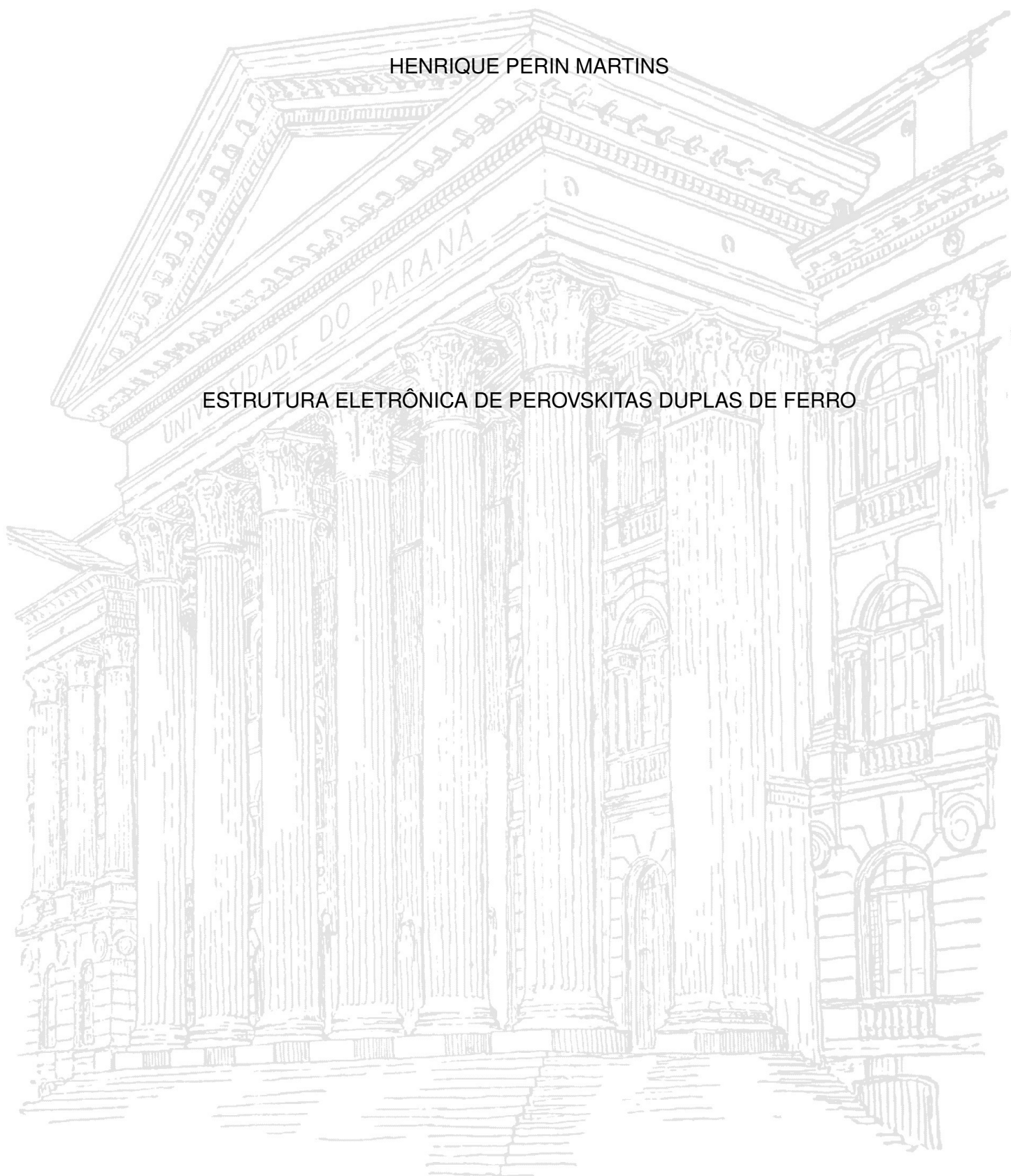
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HENRIQUE PERIN MARTINS

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE PEROVSKITAS DUPLAS DE FERRO

CURITIBA

2018



HENRIQUE PERIN MARTINS

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE PEROVSKITAS DUPLAS DE FERRO

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M386 Martins, Henrique Perin
e Estrutura eletrônica de perovskitas duplas de ferro / Henrique
Perin Martins– Curitiba, 2018.
120f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

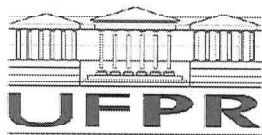
Orientador: Miguel Abbate

Bibliografia: p. 89-98.

1. Espectroscopia de raios X. 2. Estrutura eletrônica. 3. Ferro.
Universidade Federal do Paraná. II. Abbate, Miguel. III. Título.

CDD: 537.5352

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **HENRIQUE PERIN MARTINS** intitulada: "**Estrutura eletrônica de perovskitas duplas de ferro**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APPROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 26 de Fevereiro de 2018.

MIGUEL ABBATE

MIGUEL ABBATE
Presidente da Banca Examinadora

EDUARDO GRANADO MONTEIRO DA SILVA
Avaliador Externo

JULIO CRIGINSKI CEZAR
Avaliador Externo

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA
Avaliador interno

DANTE HOMERO MOSCA JUNIOR
Avaliador Interno

Aos meus pais, Iracema e André, e às imaculadas Pink e Nina.

Agradecimentos

Nossas vidas têm um toque de série de Born. Apesar do termo principal corresponder ao que nos acostumamos a chamar de 'eu', somos formados, em última instância, pela infinidade de interações com tudo ao nosso redor. Da mesma forma, apesar de apenas um nome (ou pouco mais de um) ser estampado como tendo a autoria de criações, seja de um objeto físico ou de algo imaterial, apresenta em seu desenvolvimento infinitas e importantes contribuições de pessoas e situações diferentes. Assim, acredito que sempre se comete uma certa injustiça ao termos que truncar essa infindável soma de ideias, sentimentos, conversas, ..., em algum momento.

Passamos pelo centro de estrelas e, aos poucos, absorvendo certa ordem como fonte de energia, impulsionamos o todo em direção de sua mais plena distribuição. Agradeço aos meus pais a convivência com ambos no meio de tudo isso. Sempre deram amor e constantes incentivos para tudo que julguei interessante para minha vida.

Agradeço ao meu orientador, que tanto ensinou e mostrou diversas virtudes únicas como pessoa e professor.

Agradeço aos professores nos passados dez anos que estive na UFPR, os quais ensinaram na forma de aulas, seminários, provas, críticas e correções.

Agradeço as minhas poucas amizades e aos muitos conhecidos com quem convivi, com motivos particulares para cada pessoa.

Agradeço a todas as pessoas que julgam correto e normal, de lá do alto de suas ignorâncias, trapacear no que fazem para atingir seus objetivos. Colecionei exemplos desse tipo de gente da pré-escola à pós-graduação.

Agradeço a todas as pessoas que me influenciam positivamente na vida.

“It is not possible that this unity of knowledge, feeling and choice which you call *your own* should have sprung into being from nothingness at a given moment not so long ago; rather this knowledge, feeling and choice are essentially eternal and unchangeable and numerically *one* in all men, nay in all sensitive beings. But not in *this* sense—that *you* are a part, a piece, of an eternal, infinite being, an aspect or modification of it, as in Spinoza’s pantheism. For we should then have the same baffling question: which part, which aspect are *you*? What, objectively, differentiates it from the others? No, but, inconceivable as it seems to ordinary reason, you—and all other conscious beings as such—are all in all. Hence this life of yours which you are living is not merely a piece of the entire existence, but is in a certain sense the *whole*; only this whole is not so constituted that it can be surveyed in one single glance. This, as we know, is what the Brahmins express in that sacred, mystic formula which is yet really so simple and so clear: *Tat tvam asi*, this is you. Or, again, in such words as ‘I am in the east and in the west, I am below and above, *I am this whole world*’. Thus you can throw yourself flat on the ground, stretched out upon Mother Earth, with the certain conviction that you are one with her and she with you. You are as firmly established, as invulnerable as she, indeed a thousand times firmer and more invulnerable. As surely as she will engulf you tomorrow, so surely will she bring you forth anew to new striving and suffering. And not merely ‘some day’: now, today, every day she is bringing you forth, not *once* but thousands upon thousands of times, just as every day she engulfs you a thousand times over. For eternally and always there is only *now*, one and the same now; the present is the only thing that has no end.”

Resumo

As interações eletromagnéticas elétron-elétron e elétron-núcleo dão lugar à estrutura eletrônica, cuja compreensão é substancial para entender a origem das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de materiais. Dentre as consequências das interações entre elétrons figuram os efeitos de muitas partículas, os quais têm papel importante na descrição de compostos como óxidos de metais de transição. No entanto, a complexidade dos efeitos é um obstáculo ao descrevê-los, especialmente no âmbito computacional. Nesta tese foram estudadas as estruturas eletrônicas dos compostos $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,6$ e $1,0$) e $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$, óxidos de metais de transição pertencentes à classe das perovskitas duplas. O estudo foi feito com a interpretação de resultados experimentais de espectroscopia de raios X a partir de cálculos de muitas partículas e de estrutura de bandas. Um modelo de cluster duplo foi originalmente desenvolvido e implementado computacionalmente, o qual permite o cálculo do estado fundamental, de estados excitados e de propriedades físicas de perovskitas que contêm metais de transição. O Hamiltoniano modelo inclui os ingredientes principais e necessários para a descrição, como correlação eletrônica, troca intra-atômica e hibridização dos metais com ligantes, todos em função de parâmetros físicos específicos para cada composto. A perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ é um meio-metal, tem comportamento ferrimagnético, e apresenta magnetoresistência de tunelamento em temperatura ambiente sob efeito de campos magnéticos relativamente baixos. A interpretação das medidas de absorção de raios X nas bordas de Fe $2p$, Mo $2p$ e O $1s$ revelou a combinação de valências Fe^{3+} – Mo^{5+} e um alto grau de covalência com os estados de O $2p$. A inclusão da hibridização e da correlação eletrônica no modelo foi crucial para reproduzir e compreender as estruturas encontradas nos espectros de fotoemissão dos níveis internos Fe $2p$, Mo $3p$ e da banda de valência. O nível de Fermi é dominado por estados Mo $t_{2g\downarrow}$ –O $2p$ –Fe $t_{2g\downarrow}$, os quais dão lugar à condução polarizada em spin do composto. A contribuição de Mo $4d$ na banda de valência foi determinada a partir da fotoemissão ressonante no entorno da borda de Mo $2p_{3/2}$ e entendida em termos de cálculos de estrutura de bandas. A condutividade óptica do material foi calculada e comparada a resultados experimentais, confirmando o caráter meio-metálico do composto. Com a substituição química, a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ apresenta um aumento na temperatura de ordenamento magnético. Medidas de absorção de raios X nas bordas de Fe $2p$ e O $1s$ mostraram que a dopagem gradual com um elétron preenche estados desocupados de Mo $t_{2g\downarrow}$ –O $2p$. Por sua vez, a perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$ faz parte da classe de compostos em camadas do tipo Ruddlesden–Popper. Amostras cristalinas do composto apresentam comportamento semicondutor e paramagnético. Medidas de absorção de raios X nos níveis de Fe $2p$, Ni $2p$ e O $1s$ foram interpretadas com cálculos de multipletos atômicos. O estado fundamental do sistema é altamente covalente e apresenta valências nominais Fe^{4+} – Ni^{3+} , com os metais de transição no regime de transferência negativa de carga. O entrelaço entre técnicas experimentais e métodos teóricos apropriados engrandece o estudo da estrutura eletrônica de materiais fortemente correlacionados.

Palavras-chave: perovskita dupla, modelo de cluster duplo, espectroscopia de raios X

Abstract

The electron-electron and electron-nuclei electromagnetic interactions give rise to the electronic structure, and its comprehension is substantial to understand the physical and chemical properties of materials. The many-body effects appear among the main consequences of electron-electron interactions and play an important role in the description of compounds such as transition metal oxides. However, the complexity of these effects is an obstacle to a correct description, especially in the computational scope. The electronic structure of the double perovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,6$ and $1,0$), and $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$ were studied in this thesis. Experimental X-ray spectroscopy results were interpreted in terms of many-body and band structure calculations. A double cluster model was developed and implemented computationally, which allows the calculation of ground state, excited states and physical properties of transition metal perovskites. The model Hamiltonian includes the main and necessary ingredients for the description, such as electronic correlation, intra-atomic exchange and ligand hybridization, all depending on compound specific physical parameters. The $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound is a ferrimagnetic half-metal and presents room-temperature tunneling magnetoresistance at relatively low magnetic fields. Interpretation of the Fe $2p$, Mo $2p$ and O $1s$ X-ray absorption measurements revealed a combination of Fe^{3+} – Mo^{5+} ions, presenting a high degree of covalence with O $2p$ states. The inclusion of hybridization and electronic correlation in the model was crucial to reproduce and understand the structures found in the Fe $2p$, Mo $3p$ and valence band photoemission spectra. The Fermi level is dominated by Mo $t_{2g\downarrow}$ –O $2p$ –Fe $t_{2g\downarrow}$ states, which give rise to spin polarized conduction in the compound. The Mo $4d$ contribution in the valence band was established using Mo $2p_{3/2}$ resonant photoemission and understood in terms of band structure and cluster model calculations. The optical conductivity of the material was calculated and compared to experimental results, which confirmed the half-metallic character of the compound. With the gradual chemical substitution, the series $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ presents an increase in the magnetic ordering temperature. X-ray absorption measurements at Fe $2p$ and O $1s$ edges showed that the electron doping fills the Mo $t_{2g\downarrow}$ –O $2p$ mixed states. Finally, the double perovskite $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$ is a member of the Ruddlesden-Popper series, a class of layered perovskite compounds. Crystalline samples of the compound exhibit semiconductor and paramagnetic behavior. X-ray absorption measurements at the Fe $2p$, Ni $2p$, and O $1s$ edges were interpreted using atomic multiplet calculations. The ground state of the compound is highly covalent, presenting the transition metals in the negative charge transfer regime with nominal Fe^{4+} – Ni^{3+} valence states. The interweave of experimental techniques and appropriate theoretical methods greatly enhances the study of electronic structure of strongly correlated materials.

Keywords: double perovskite, double cluster model, X-ray spectroscopy

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Formação de bandas de energia com a união de átomos	15
Figura 1.2 – Preenchimento das bandas de energia	15
Figura 1.3 – Esquema de uma perovskita dupla $A_2MM'O_6$	17
Figura 1.4 – Estruturas cristalinas das perovskitas duplas estudadas	18
Figura 2.1 – Estrutura cristalina da perovskita dupla Sr_2FeMoO_6	21
Figura 2.2 – Resistividade de amostras de Sr_2FeMoO_6	22
Figura 2.3 – Resistividade e magnetização em função do campo aplicado	23
Figura 2.4 – Magnetorresistência em função da temperatura	23
Figura 2.5 – Estrutura cristalina da série $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ para $x = 1,0$	25
Figura 2.6 – DOS na energia de Fermi em função de x	25
Figura 2.7 – Dependência da temperatura de Curie com x	25
Figura 2.8 – Estrutura cristalina da perovskita dupla Sr_3FeNiO_7	26
Figura 2.9 – Resistividade em função da temperatura	27
Figura 2.10 – Magnetização em função do campo magnético aplicado	27
Figura 3.1 – Esquema de energia para o processo de absorção de raios X	31
Figura 3.2 – Esquema de energia para o processo de fotoemissão	33
Figura 3.3 – Blindagem do buraco no processo de fotoemissão	34
Figura 3.4 – Processos direto e indireto na fotoemissão ressonante	36
Figura 4.1 – Orbitais moleculares resultantes da interação entre estados d e p	40
Figura 4.2 – Orbitais atômicos que dão origem aos orbitais de simetria e_g e t_{2g}	41
Figura 4.3 – União dos dois octaedros pelo vértice no modelo de cluster duplo	42
Figura 4.4 – Exemplo da expansão do estado fundamental de um sistema d^5d^1	44
Figura 4.5 – Divisão da cela unitária em cálculos de estrutura de bandas	48
Figura 5.1 – Espectroscopia de absorção de raios X no nível de Fe $2p$	55
Figura 5.2 – Espectroscopia de absorção de raios X no nível de Mo $2p$	55
Figura 5.3 – Espectroscopia de absorção de raios X no nível de O $1s$	56
Figura 5.4 – Peso espectral do cálculo de modelo de cluster duplo	58
Figura 5.5 – Fotoemissão do nível interno Fe $2p$	59
Figura 5.6 – Fotoemissão do nível interno Mo $3p$	60

Figura 5.7 – Fotoemissão da banda de valência de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	61
Figura 5.8 – Densidade de estados de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ calculada na aproximação GGA+U .	63
Figura 5.9 – Fotoemissão da banda de valência usando diferentes energias de fóton . .	65
Figura 5.10 – Fotoemissão ressonante e cálculo de estrutura de bandas	66
Figura 5.11 – Condutividade óptica comparada com o cálculo de estrutura de bandas .	69
Figura 5.12 – Densidade de estados e transições ópticas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	69
Figura 5.13 – Condutividade óptica comparada com o cálculo de modelo de cluster . . .	70
Figura 5.14 – Peso espectral e transições ópticas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	70
Figura 5.15 – Comparação entre o peso espectral e a densidade de estados	72
Figura 5.16 – Comparação entre os cálculos de fotoemissão da banda de valência	73
Figura 5.17 – Comparação entre os cálculos de absorção na borda de O 1s	74
Figura 6.1 – Espectros de absorção no nível de Fe 2p para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$. . .	77
Figura 6.2 – Densidade de estados calculada para os casos $x = 0$ e $1,0$	78
Figura 6.3 – Espectros de absorção no nível de O 1s para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$. . .	79
Figura 6.4 – Preenchimento dos estados ocupados de Mo $t_{2g\downarrow}$ -O 2p	80
Figura 7.1 – Espectroscopia de absorção de raios X no nível de Fe 2p	83
Figura 7.2 – Espectroscopia de absorção de raios X no nível de Ni 2p	83
Figura 7.3 – Espectroscopia de absorção de raios X no nível de O 1s	84

Lista de tabelas

Tabela 4.1 – Relação entre os parâmetros de Kanamori, Racah e as integrais de Slater . . .	43
Tabela 5.1 – Parâmetros utilizados para os cálculos de absorção de Fe 2 <i>p</i> e Mo 2 <i>p</i>	53
Tabela 5.2 – Parâmetros (em eV) usados no cálculo de cluster duplo.	56
Tabela 5.3 – Peso das diferentes configurações no estado fundamental calculado.	57
Tabela 5.4 – Dados utilizados no cálculo de estrutura de bandas de Sr ₂ FeMoO ₆	63
Tabela 5.5 – Parâmetros usados no cálculo do espectro de fotoemissão ressonante	67
Tabela 7.1 – Parâmetros (em eV) utilizados para a perovskita dupla Sr ₃ FeNiO ₇	82

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Estrutura eletrônica	14
1.2	Perovskitas	17
1.3	Objetivos e conteúdo	17

I Fundamentos

2	Compostos	21
2.1	Perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	21
2.2	Série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$	25
2.3	Perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$	26
3	Técnicas experimentais	28
3.1	Interação da radiação com a matéria	28
3.2	Espectroscopia de absorção de raios X	30
3.3	Espectroscopia de fotoemissão	32
3.4	Espectroscopia de fotoemissão ressonante	35
3.5	Medidas com luz síncrotron	37
4	Métodos teóricos	39
4.1	Cálculo de muitos corpos	39
4.1.1	Modelo de cluster único	39
4.1.2	Modelo de cluster duplo	42
4.1.3	Parâmetros e peso espectral	43
4.2	Cálculo de estrutura de bandas	46
4.2.1	Teoria do funcional da densidade	46
4.2.2	Programa WIEN2k	48

II Resultados

5	Estrutura eletrônica da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	51
5.1	Amostras e medidas	51
5.2	Determinação das valências dos metais de transição	52
5.2.1	Absorção de raios X nas bordas de Fe 2p e Mo 2p	54
5.2.2	Absorção de raios X na borda de O 1s	55

5.3	Modelo de cluster duplo	56
5.4	Peso espectral	57
5.5	Fotoemissão do nível interno Fe 2 <i>p</i>	59
5.6	Fotoemissão do nível interno Mo 3 <i>p</i>	60
5.7	Fotoemissão da banda de valência	61
5.8	Fotoemissão ressonante da banda de valência	62
5.8.1	Cálculo de estrutura de bandas	62
5.8.2	Dependência da fotoemissão com a energia do fóton	65
5.8.3	Contribuição ressonante na banda de valência	66
5.9	Condutividade óptica	67
5.9.1	Cálculo de estrutura de bandas	67
5.9.2	Modelo de cluster duplo	70
5.10	Comparação entre cálculos	71
5.10.1	Peso espectral e densidade de estados	71
5.10.2	Fotoemissão da banda de valência	73
5.10.3	Absorção de raios X na borda de O 1 <i>s</i>	74
5.11	Conclusão	75
6	Substituição na série Sr_{2-x}La_xFeMoO₆	77
6.1	Absorção de raios X na borda de Fe 2 <i>p</i>	77
6.2	Cálculo de estrutura de bandas	78
6.3	Absorção de raios X na borda de O 1 <i>s</i>	79
6.4	Conclusão	80
7	Estrutura eletrônica da perovskita dupla Sr₃FeNiO₇	82
7.1	Determinação dos estados de valência	82
7.2	Absorção de raios X nas bordas de Fe 2 <i>p</i> e Ni 2 <i>p</i>	82
7.3	Absorção de raios X na borda de O 1 <i>s</i>	84
7.4	Conclusão	85
Conclusão		86
Referências		89
 Anexos		
ANEXO A	J. Alloys Compd. <u>640</u>, 511 (2015)	100
ANEXO B	EPL <u>118</u>, 37002 (2017)	107
ANEXO C	RSC Adv. <u>8</u>, 3928-3933 (2018)	114

Capítulo 1

Introdução

1.1 Estrutura eletrônica

Os elétrons e núcleos são os constituintes básicos dos objetos que permeiam nosso dia-a-dia. As interações eletromagnéticas entre eles levam à *estrutura eletrônica*, uma das diferentes fontes de informação sobre a natureza. Seu entendimento é um passo relevante para a compreensão do vasto conjunto de propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de materiais.

A história da estrutura eletrônica começa com H. A. Lorentz, no fim do século XIX. Em sua tese de doutorado [1], Lorentz modifica a teoria de eletromagnetismo de Maxwell para descrever a matéria em termos de partículas carregadas de massa pequena, cujas oscilações dariam origem à luz. Duas décadas depois, J. J. Thomson obteve a confirmação experimental do elétron [2–4]. Após a virada do século, P. Drude utilizou a teoria cinética dos gases para tentar entender a condutividade elétrica em metais [5, 6], originando o modelo de Drude. Com a descoberta dos núcleos por E. Rutherford [7] e a proposição de órbitas quantizadas dos elétrons por N. Bohr [8–10], as leis da mecânica quântica foram então estabelecidas por volta de 1923–1925, embasadas em grande parte nos entendimentos de L. de Broglie, E. Schroedinger e W. Heisenberg. Nos anos seguintes, W. Pauli, E. Fermi, W. Heisenberg e P. A. Dirac tiveram papel fundamental nos avanços na área [11–15] ao discutirem a natureza estatística e relativística dos elétrons, cimentando a base de todas as teorias modernas de estrutura eletrônica de átomos, moléculas e matéria condensada [16]. Entre as primeiras aplicações da então nova teoria quântica, W. Pauli e A. Sommerfeld resolveram os principais problemas da teoria clássica de Drude-Lorentz. Ao incluírem a estatística de Fermi-Dirac no modelo de Drude, desenvolveram uma descrição consistente para metais [17, 18]. No entanto, ainda faltava a inclusão dos núcleos e da estrutura cristalina na descrição teórica, cujos efeitos perturbariam os elétrons.

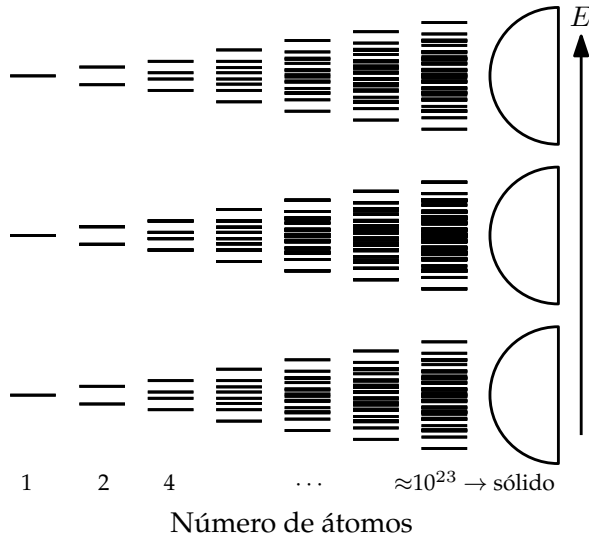


Figura 1.1 – Formação de bandas de energia à medida que o número de átomos interagindo aumenta.

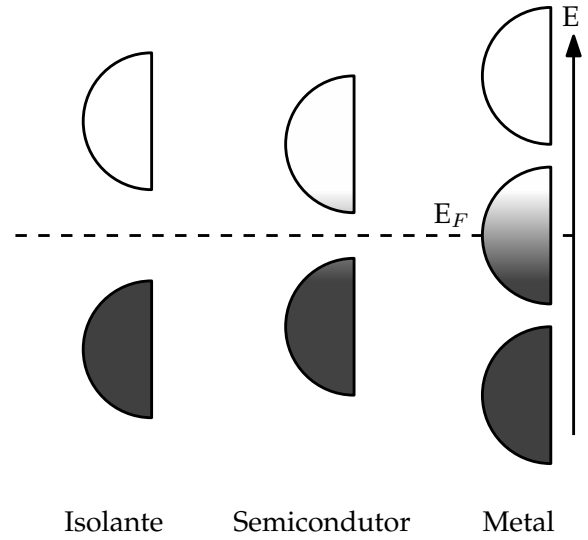


Figura 1.2 – Esquema das bandas de energia de acordo com o preenchimento dos níveis eletrônicos.

F. Bloch, primeiro orientando de W. Heisenberg, estabelece a base da estrutura eletrônica de sólidos em sua tese, ao estudar a natureza de elétrons independentes não-interagentes em uma estrutura periódica [19]. Os elétrons podem se mover livremente em uma estrutura cristalina perfeita, espalhados apenas por imperfeições e vibrações dos átomos. Os resultados da época culminaram na teoria de bandas, que classifica os cristais como metais, semicondutores ou isolantes [20, 21]. À medida que os átomos são aproximados para formar moléculas, seus orbitais interagem formando ligações moleculares. Ao aumentar o número de átomos ligados para formar um cristal, a sobreposição dos $\sim 10^{23}$ orbitais é gradativa e forma bandas, como ilustrado na Figura 1.1 para três níveis atômicos suficientemente separados. As bandas são compostas por níveis eletrônicos com pouco espaçamento de energia entre si, e sua dispersão em energia depende do grau de interação entre os orbitais, que por sua vez depende da estrutura cristalina do cristal. A Figura 1.2 mostra um esquema das bandas de energia de acordo com o preenchimento dos níveis eletrônicos até a energia de Fermi E_F , correspondente à energia do último nível ocupado. Isolantes apresentam bandas completamente preenchidas, com uma faixa ou *gap* de energias proibidas separando a banda de valência (ocupada) e de condução (desocupada). Semicondutores apresentam um *gap* pequeno e flutuações térmicas são suficientes para excitar os elétrons para permitir a condução. Por fim, materiais metálicos são sistemas cuja banda de valência está parcialmente ocupada, sem *gap* de energia.

Cálculos quantitativos de sistemas multieletrônicos já eram feitos por D. R. Hartree [22–24] e E. Hylleraas [25, 26] antes do estabelecimento da teoria de bandas, provendo soluções para o estado fundamental de sistemas de dois elétrons. O desenvolvimento do

método auto consistente para solucionar as equações para cada elétron em um potencial central foi um dos pontapés iniciais para métodos numéricos que são usados até hoje. Em seguida, a contribuição dos determinantes antissimetrizados de V. Fock [27] foi crucial para a área, originando o método de Hartree–Fock. A formulação dos principais métodos teóricos para o cálculo de estrutura eletrônica de sólidos teve como berço a década de 1930, e dentre as contribuições centrais da época figuram os cálculos para sódio metálico de Slater [28] (usando o método de Wigner-Seitz [29, 30]), estrutura de bandas do cobre [31], estudo do cloreto de sódio [32] e, mais em frente, cálculos de estrutura de bandas para o semicondutor Ge em 1953 [33].

A visão de bandas teve enorme sucesso ao descrever os elétrons em sólidos, mas a dinâmica elétron–elétron acontecia apenas por meio do princípio de exclusão e pela interação via um potencial médio. Um grande número de óxidos de metais de transição apresentava comportamento isolante, mesmo com a banda de valência parcialmente preenchida. Uma descrição eficaz de um sólido, portanto, deveria ir além da aproximação de elétrons independentes e incluir todos os efeitos alusivos a muitas partículas, ou muitos corpos. Os efeitos das interações elétron–elétron foram analisados por E. Wigner [34] e N. Mott [35–37], cujas contribuições na física de muitas partículas têm peso até hoje.

O papel da correlação entre elétrons continua central no estudo da estrutura eletrônica de sólidos. Sua complexidade fez parte do desenvolvimento de novas técnicas experimentais e métodos teóricos que levassem a um melhor conhecimento de sistemas fortemente correlacionados. A descoberta do efeito transistor em 1947, um dos frutos do estudo de semicondutores, trouxe grande poder de cálculo computacional e tornou possível o tratamento de materiais de forma cada vez mais realista. No âmbito experimental, o interesse em fontes de luz síncrotron na década de 1970 abriu portas para técnicas de espectroscopia, que permitem o acesso direto à estrutura eletrônica. As técnicas experimentais cada vez mais refinadas, as descrições teóricas mais precisas, e o poder computacional crescente são uma interessante combinação no estudo da estrutura eletrônica de compostos.

A compreensão da estrutura eletrônica é importante para melhor se entender o funcionamento e origem das propriedades dos materiais. O estudo da estrutura eletrônica é especialmente importante quando realizado nas proximidades do nível de Fermi: bandas de valência e de condução [38–41]. No entanto, informações sobre o material também estão contidas nos níveis mais internos [42–44]. Compostos cuja banda de valência é dominada por elétrons do tipo s e p normalmente apresentam bandas delocalizadas e pouco correlacionadas. Por outro lado, elétrons f dão origem a bandas altamente localizadas e fortemente correlacionadas. Os metais de transição estão situados numa região intermediária, pois são sistemas onde seus elétrons de valência

d não são delocalizados como elétrons s ou p , porém também não são totalmente localizados como elétrons f . Quando na forma de óxidos, a contribuição covalente dos oxigênios ou entre metais também pode interferir de maneira fundamental na estrutura eletrônica [45–48].

1.2 Perovskitas

As perovskitas fazem parte de uma classe de compostos muito estudada entre os óxidos de metais de transição, pois apresentam uma extensa variedade de propriedades físicas [49]. Em sua forma mais simples, têm fórmula AMO_3 . Na estrutura cristalina, o sítio A é geralmente ocupado por um cátion de raio iônico alto, como Sr^{2+} ou La^{3+} . Por sua vez, o sítio M acomoda um cátion de um metal de transição (Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ni^{3+}) centralizado em um octaedro de oxigênios MO_6 . Praticamente todos os íons de metais de transição ocorrem em perovskitas naturais ou sintéticas, em diversos estados de valência [50]. Quanto a sua condutividade elétrica, variam entre bons a maus condutores [51], semicondutores [52], isolantes [53], meio-metais que conduzem polarizados em spin [54, 55]. Podem ter ordenamentos antiferro-, ferri-, ferro- e paramagnético [38, 56, 57]. Além disso, apresentam muitas das propriedades ao mesmo tempo e outras mais sutis, como multiferroicidade [58–60], supercondutividade a alta temperatura [61, 62], efeitos de magnetorresistência [55, 63–66], efeitos de spin-órbita na magnetização [41, 67], entre outros. Essa gama de propriedades tem como origem a flexibilidade de geometria e composição da estrutura das perovskitas. Os octaedros de MO_6 podem apresentar expansões, distorções e se ligarem com ângulos diferentes para acomodar cátions de tamanhos diversos. Substituições parciais ou criação de vacâncias nos sítios da estrutura também são possíveis e alteram a estrutura eletrônica. Por fim, da união de octaedros que contêm metais de transição M e M' diferentes surgem as perovskitas duplas $\text{A}_2\text{MM}'\text{O}_6$ [68], representadas na Figura 1.3.

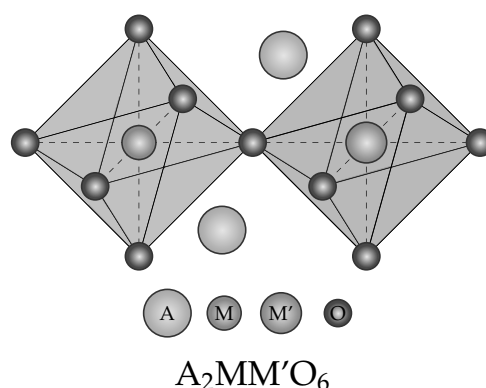


Figura 1.3 – Esquema de uma perovskita dupla $\text{A}_2\text{MM}'\text{O}_6$. O sítio A é geralmente ocupado por um cátion de raio iônico alto, como Sr^{2+} ou La^{3+} , e os sítios M e M' acomodam cátions de metais de transição, centralizados em octaedros de oxigênios.

1.3 Objetivos e conteúdo

A tese apresenta estudos experimentais e teóricos das estruturas eletrônicas das perovskitas duplas de ferro $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,6$ e $1,0$) e $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$. As análises foram realizadas por meio da interpretação de espectros

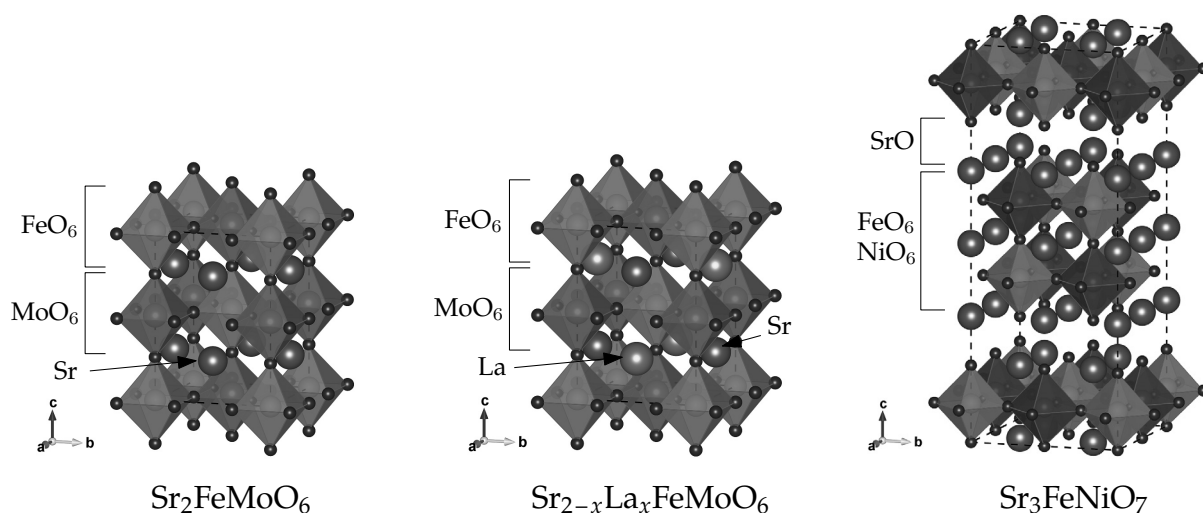


Figura 1.4 – Estruturas cristalinas das perovskitas duplas $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ ($x = 1$) e $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$. Figuras criadas com o programa VESTA 3 [69].

de fotoemissão e absorção de raios X a partir de cálculos de muitas partículas e de estrutura de bandas. Os compostos apresentam propriedades físicas interessantes, as quais serão expostas no texto. No entanto, havia detalhes ainda não elucidados na literatura, especialmente no âmbito do entendimento geral de suas estruturas eletrônicas, no conhecimento da valência dos metais de transição e no papel dos efeitos de muitas partículas nos compostos.

As estruturas cristalinas dos dois compostos estão dispostas na Figura 1.4. A perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ é formada por octaedros de FeO_6 (vermelho) e de MoO_6 (verde) alternados nas três direções cristalinas. Os octaedros de oxigênio (azul) são conectados pelos vértices e os cátions de Sr^{2+} (marrom) ocupam o espaço intersticial. O material é um meio-metal ferrimagnético com alta temperatura de ordenamento (420 K), e apresenta efeitos fortes de magnetorresistência de tunelamento em amostras policristalinas, sob campo magnético baixo e em temperatura ambiente [64]. Ao substituir os cátions de Sr por La (ciano), surge a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$. O composto bidimensional $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$ é formado por duas camadas de $\text{Sr}(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_3$ intercaladas por uma camada de SrO, com octaedros alternados de Fe (vermelho) e Ni (roxo). Os efeitos de muitas partículas têm papel importante na descrição destes e de outros óxidos de metais de transição. Em tais compostos, as interações elétron-elétron muitas vezes moldam suas propriedades físicas e químicas. No entanto, a complexidade dos efeitos é um obstáculo ao descrevê-los, especialmente no âmbito computacional. Deve-se atentar à necessidade de inclusão de ingredientes como correlação eletrônica, troca intra-atômica e hibridização dos metais com ligantes ao descrever a estrutura eletrônica dos compostos.

A *Parte I: Fundamentos* do texto é separada em três capítulos. O Capítulo 2 discute as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas dos compostos estudados no trabalho. Um breve histórico dos estudos já conhecidos sobre os materiais é feito em seguida. O

Capítulo 3 trata das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. As técnicas de espectroscopia de absorção de raios X, de fotoemissão, e de fotoemissão ressonante serão discutidas e apresentadas. O Capítulo 4 mostra as abordagens teóricas usadas na interpretação dos espectros experimentais: os cálculos de muitas partículas e de estrutura de bandas. A *Parte II: Resultados* é separada em três capítulos. O Capítulo 5 trata da estrutura eletrônica da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Os espectros experimentais obtidos a partir da espectroscopia de raios X e os cálculos de estrutura de bandas e de muitos corpos são descritos, e a interpretação dos diversos espectros experimentais a partir de seus resultados é apresentada. No Capítulo 6 os cálculos de estrutura de bandas e de muitos corpos para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,6$ e $1,0$) são expostos e comparados aos espectros experimentais. A seguir, o Capítulo 7 faz o mesmo para a perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$. Por fim, as conclusões gerais da tese são expostas. Os resultados apresentados no trabalho estão publicados [70–72] e anexados ao fim do texto. Outros compostos não relacionados com o tema do trabalho também foram estudados, com seus resultados publicados ao longo do Doutorado [67, 73, 74].

Parte I

Fundamentos

Capítulo 2

Compostos

Os óxidos de metais de transição apresentam uma variedade de propriedades interessantes do ponto de vista científico e tecnológico, e dentre eles estão as perovskitas duplas. Neste capítulo serão apresentadas as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas conhecidas dos compostos estudados no presente trabalho: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ e $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$. Em seguida às propriedades, um breve histórico do estudo da estrutura eletrônica dos materiais.

2.1 Perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

A perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ é formada por octaedros FeO_6 (vermelho) e MoO_6 (verde) conectados pelos vértices, com cátions de Sr^{2+} (marrom) em seu interstício, como representado na Figura 2.1. Em temperatura ambiente tem estrutura cristalina tetragonal, com os octaedros alternados nas três direções do cristal. Acima de 410 K passa por uma transição de fase estrutural, indo de tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) até uma estrutura cúbica ($\text{Fm}\bar{3}m$) [75, 76]. O composto é um meio-metal, ou seja, apresenta condução de elétrons apenas por um spin [64, 77, 78]. É ferrimagnético, com momento magnético de $4 \mu_B$ por fórmula, e tem uma temperatura de ordenamento magnético relativamente alta, em torno de 420 K [64]. O interesse nesta perovskita dupla cresceu com a descoberta de magnetorresistência em policristais [64], ou seja, a resistividade em amostras desse tipo varia significativamente

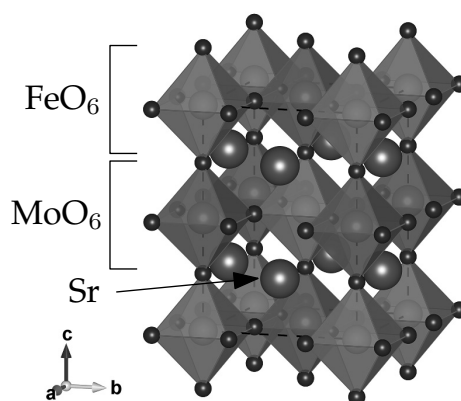


Figura 2.1 – Estrutura cristalina da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Os octaedros FeO_6 (vermelho) e MoO_6 (verde) são conectados pelos vértices, com cátions de Sr^{2+} (marrom) no espaço intersticial.

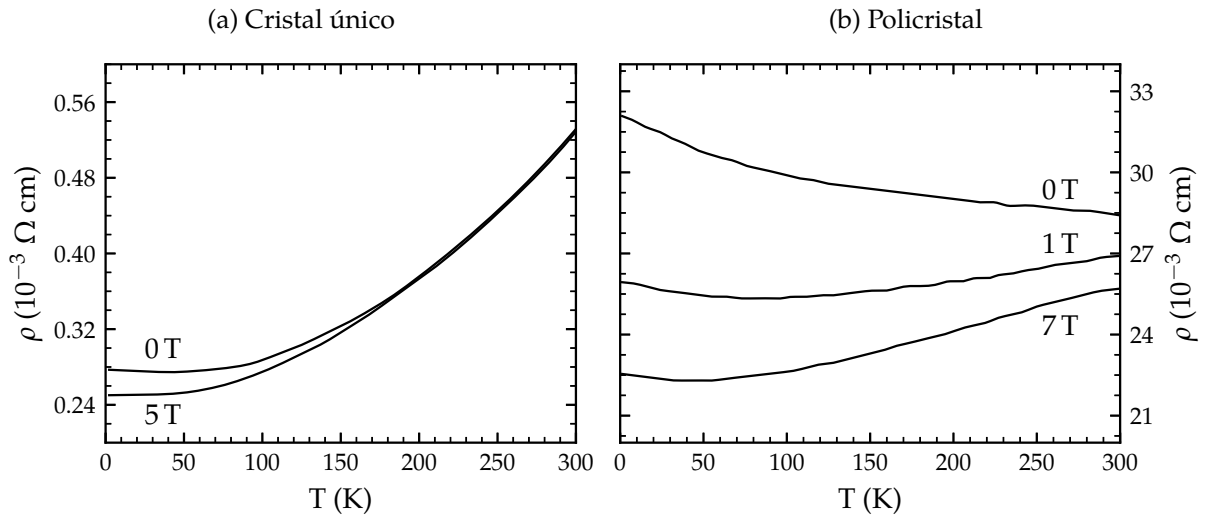


Figura 2.2 – Resistividade de amostras de (a) cristal único e de (b) policristal de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. As medidas foram adaptadas de Tomioka *et al.* [77] e Kobayashi *et al.* [64].

com o campo magnético aplicado. Até então, os compostos objeto de estudo que apresentavam propriedades semelhantes eram, em sua maioria, manganitas de valência mista [79]. A presença do efeito a temperatura ambiente e utilizando campo baixo são vantagens que as perovskitas duplas de ferro trouxeram [55, 64], facilitando o estudo experimental, motivando a busca por um entendimento teórico melhor, além de fomentar o interesse em possíveis aplicações. Compostos relacionados foram pesquisados para uso em dispositivos, como sensores [49], componentes de memória [64], e componentes de células combustíveis [80, 81] ou solares [82]. Em tempos recentes tiveram participação em cátodos para a eletrólise de CO_2 [83] e como parte de eletrocatalisadores na produção de hidrogênio [84]. Um bom entendimento da estrutura eletrônica do composto base $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ e de sua relação com suas propriedades físicas cresce em importância.

As curvas de resistividade em função da temperatura e do campo magnético aplicado estão organizadas na Figura 2.2. As medidas à esquerda são de uma amostra com cristal único, e foram adaptadas de Tomioka *et al.* [77]. À direita, as medidas retiradas de Kobayashi *et al.* [64] para uma amostra policristalina com 87% de ordem nos sítios de Fe e Mo. Há diferenças significativas nos valores e no comportamento da resistividade entre os dois tipos de amostra. O cristal único apresenta condutividade metálica com $d\rho/dT > 0$ em todas as temperaturas medidas. Com um campo magnético de 5 T aplicado, há uma queda no valor da resistividade em temperaturas abaixo de 150 K. Em contraste, a resistividade da amostra policristalina aumenta gradualmente com a diminuição da temperatura, sem divergir. No entanto, o valor da resistividade medida a baixas temperaturas é relativamente alto para um condutor, e apresenta uma queda mais acentuada à medida que o campo magnético aplicado se torna mais intenso. Kobayashi *et al.* indicaram que a magnetorresistência na amostra policristalina teria origem nos efeitos de fronteira entre os grãos da amostra, já que o mesmo não acontece

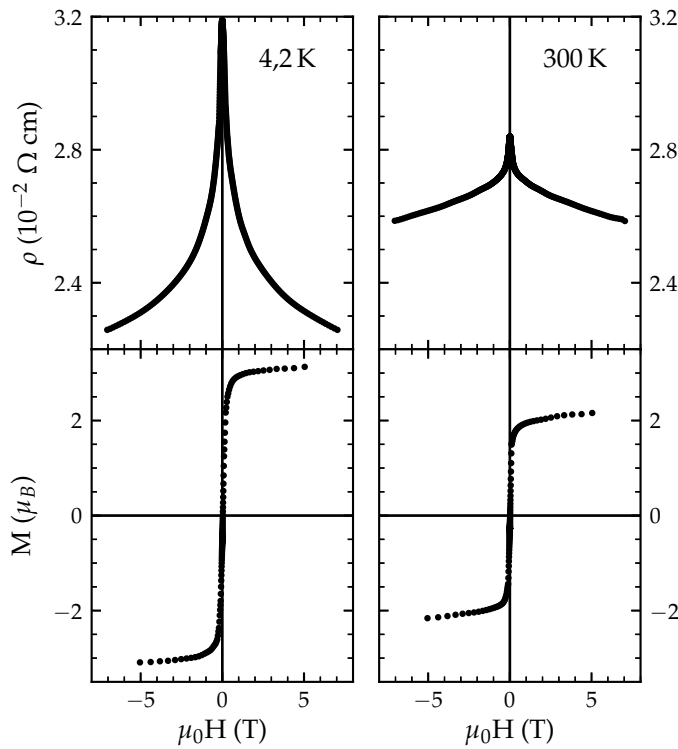


Figura 2.3 – Resistividade e magnetização de amostras policristalinas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ em função do campo aplicado, a baixas (esquerda, 4,2 K) e altas (direita, 300 K) temperaturas. Medidas de Kobayashi *et al.* [64].

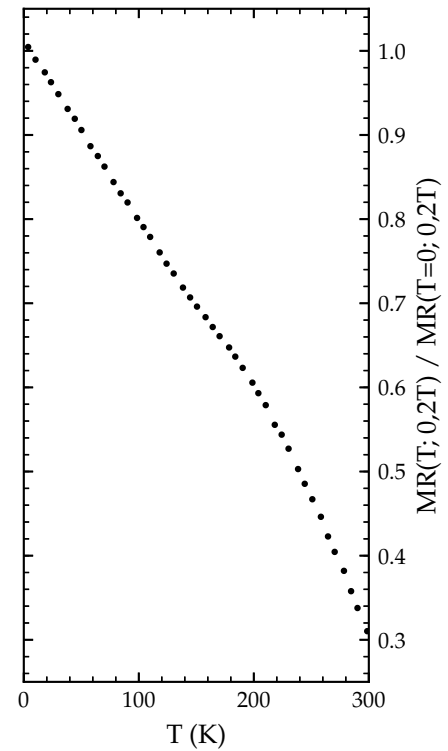


Figura 2.4 – Magnetorresistência em função da temperatura de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Medidas de Kobayashi *et al.* [64]

no cristal único.

Na Figura 2.3 estão apresentadas a resistividade e magnetização de uma amostra policristalina em função do campo magnético aplicado. As medidas foram feitas a 4,2 K (gráficos à esquerda) e 300 K (gráficos à direita), e foram adaptadas de Kobayashi *et al.* [64]. Kobayashi *et al.* mostraram a queda brusca da resistência para campos magnéticos baixos aplicados, a qual se mantém a temperatura ambiente. Isso também pode ser visualizado na Figura 2.4. As medidas a 4,2 K de magnetização resultam em uma magnetização de saturação de $3 \mu_B$ por fórmula, enquanto a 300 K o valor decresce para $2,2 \mu_B$.

Kobayashi *et al.* argumentam que a magnetorresistência do composto tem o tunelamento de elétrons polarizados em spin como mecanismo de funcionamento. Em amostras policristalinas, os grãos microcristalinos têm orientações magnéticas diversas. Contudo, como a condução acontece por apenas um spin, esse processo é fortemente dependente do ângulo entre os domínios magnéticos, o que por sua vez indica uma dependência das propriedades do óxido com o método de preparação da amostra [64, 85]. Valores de resistividade variando de 0,005 a $0,5 \Omega \text{ cm}$ podem ser encontrados dependendo das condições de preparo [64]. Quando o policristal é submetido a um campo magnético externo, os domínios tendem a se alinhar. Isso torna

mais provável o tunelamento do elétron entre os grãos da amostra, levando ao aumento na condutividade.

Esse processo acontece pois os momentos magnéticos dos sítios de Fe e Mo apresentam acoplamento ferrimagnético. Supondo íons de Fe^{3+} ($S = 5/2$) e Mo^{5+} ($S = 1/2$), por exemplo, o estado ferrimagnético resulta em um momento magnético de spin $\mu = \mu_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Mo}} = 4,0 \mu_B$ por fórmula. As magnetizações apresentadas na Figura 2.3, no entanto, são menores do que esse valor. Essa discrepância decorre da presença de defeitos de antissítios na amostra [86, 87]. Após a sintetização, a amostra pode apresentar íons de Fe ou Mo fixos em posições cristalográficas trocadas. Para cada troca $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Mo}$, há uma queda na magnetização dos domínios como um todo, gerando as discrepâncias entre o valor teórico e o obtido experimentalmente. Assim, é importante que a amostra estudada apresente uma baixa concentração destes defeitos.

Diversas técnicas espectroscópicas foram utilizadas para estudar a estrutura eletrônica da perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Os estados ocupados foram acessados por meio de espectroscopia de ultravioleta (UPS) [88], espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS), tanto com foco na espectroscopia de níveis internos [89, 90] quanto da banda de valência [78, 90, 91], e emissão de raios X (XES) [92]. As contribuições dos metais de transição na banda de valência foram estudadas por meio de fotoemissão ressonante $\text{Fe } 2p \rightarrow \text{Fe } 3d$ [93] e fotoemissão da banda de valência com diferentes energias de fóton [78, 90, 93, 94]. As transições de estados ocupados para desocupados foram mapeadas com medidas de condutividade óptica [77, 95].

Quanto aos estados desocupados, há uma diversidade de estudos de espectroscopia de absorção de raios X [88–90, 96, 97]. A maioria deles tem como objetivo definir os estados de valência dos íons de Fe e Mo no composto. No entanto, ainda não havia consenso na literatura em relação a isso. Diversas técnicas já foram utilizadas para essa determinação, como espectroscopia Mössbauer [87, 98], dicroísmo circular magnético [99–101] e absorção de raios X, além de cálculos teóricos. Os resultados variam entre valências próximas de Fe^{2+} [102] ou com pequenas contribuições de Fe^{3+} [92, 93, 100, 103]. A maioria dos trabalhos, no entanto, mostra que o íon de Fe apresenta valência próxima de ou puramente igual a $3+$ [97, 104]. Uma das possíveis causas desse desacordo é a sensibilidade do material com a forma de sintetização [64, 85, 105].

Vários métodos teóricos foram utilizados na tentativa de descrever a estrutura eletrônica dessa dupla perovskita. Na literatura são encontrados cálculos baseados na teoria do funcional da densidade dentro de diversas aproximações, como LDA+U (aproximação de densidade local) [78, 93], GGA (aproximação do gradiente generalizado) [64], GGA+U [106]. Além disso, espectros de dicroísmo circular magnético foram interpretados por meio da regra de soma para dicroísmo [104]. Também foram utilizados métodos que incluem efeitos de muitos corpos, como cálculo de multipletos

atômicos [89] e DMFT (teoria dinâmica de campo médio) [106].

2.2 Série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$

Como a condutividade da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ tem na sua origem a delocalização de elétrons de Mo 4d, houve interesse no composto dopado com elétrons [108, 109]. A dopagem em sistemas fortemente correlacionados tem sido uma ferramenta importante para analisar mudanças na estrutura eletrônica e para melhorar ou ampliar efeitos interessantes dos compostos. Uma série interessante para estudar a dopagem com elétrons é a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$, cuja estrutura cristalina para $x = 1,0$ é apresentada na Figura 2.5.

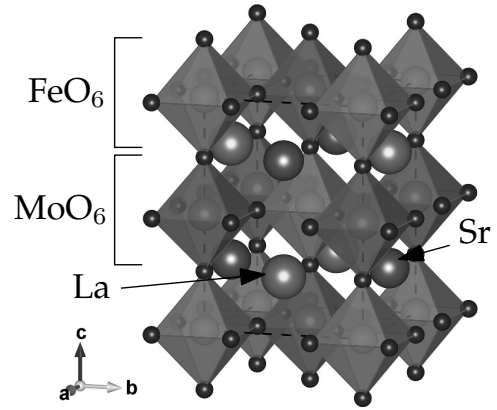


Figura 2.5 – Estrutura cristalina^{69,107} da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ para $x = 1,0$.

A estrutura eletrônica da série foi estudada com fotoemissão de banda de valência [94]. Navarro *et al.* [94] indicaram que à medida que a dopagem x aumenta, a densidade de estados em torno da energia de Fermi cresce. Medidas da densidade de estados relativa de Fe+Mo e Fe, utilizando energias de fóton de 50 eV e 90 eV, estão apresentadas na Figura 2.6. Enquanto a parte de Fe se mantém relativamente constante, a contribuição total dos metais cresce, indicando que o elétron deve ser preferencialmente adicionado

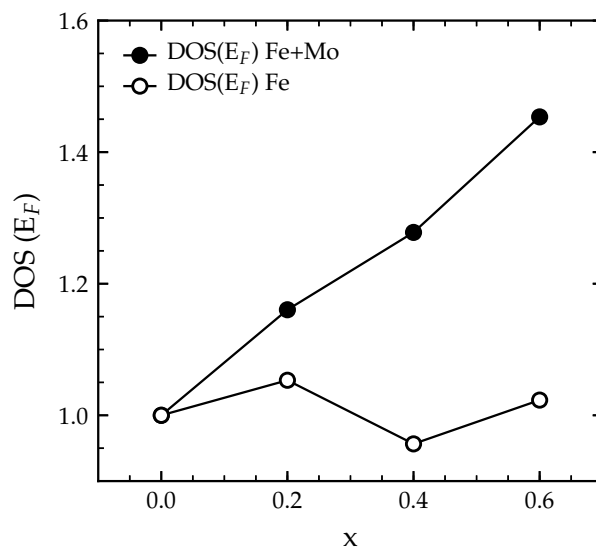


Figura 2.6 – Densidade de estados relativa de Fe+Mo e Fe na energia de Fermi em função da concentração de La. Medidas de Navarro *et al.* [94] para $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$.

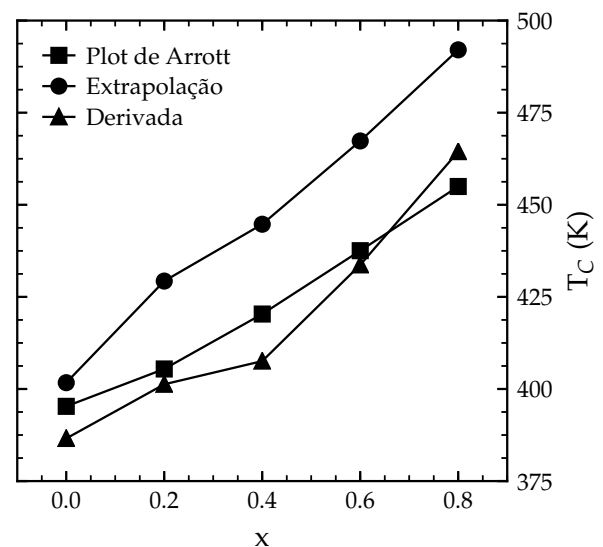


Figura 2.7 – Dependência da temperatura de Curie com a concentração de La para $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$. Medidas de Navarro *et al.* [110].

na banda de Mo 4*d*. A série também já foi estudada para entender o efeito de antissítios na perovskita dupla sem dopagem $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [110, 111]. Amostras com diversas concentrações de La foram sintetizadas e suas propriedades físicas foram medidas. Com o aumento de x , observou-se um aumento de até 70 K na temperatura de Curie do composto [110]. Isso é ilustrado nas medidas de Navarro *et al.* [110] na Figura 2.7, onde os resultados foram obtidos por três critérios diferentes. No entanto, o efeito de desordem provocado pela substituição do cátion causa um decréscimo na magnetização das amostras. Tal desordem advém da diferença dos raios atômicos dos dois cátions Sr^{2+} e La^{3+} . Estudos indicam que a adição de elétrons ao sistema não altera fortemente a estrutura eletrônica do ferro, pois os elétrons tendem a ocupar estados de Mo 4*d* [94, 112].

2.3 Perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$

A estrutura cristalina de compostos da série de Ruddlesden–Popper $\text{Sr}_{n+1}(\text{Fe}, \text{Ni})_n\text{O}_{3n+1}$ é formada por n camadas de perovskita $\text{Sr}(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_3$ empilhadas ao longo do eixo c , alternadas por uma camada de SrO. O membro $n = 2$ da série $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$ está representado na Figura 2.8, onde os octaedros de FeO_6 (vermelho) e NiO_6 se alternam dentro das duas camadas de perovskita. Apresenta estrutura cristalina tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) a temperatura ambiente [56, 113], e não apresenta transformações estruturais até 1000 °C [114].

As resistividades em função da temperatura dos compostos $\text{Sr}_3\text{FeFeO}_7$ e $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$, adaptadas de Mogni *et al.* [56], estão apresentadas na Figura 2.9. O composto sem níquel exibe comportamento semicondutor ($d\rho/dT < 0$), e o valor de sua resistividade salta de 0,1 $\Omega\text{ cm}$ em temperatura ambiente para $10^6\ \Omega\text{ cm}$ em temperaturas abaixo

de 100 K. A substituição do ferro por níquel resulta na perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$, e causa um decréscimo de várias ordens de grandeza na resistividade a baixas temperaturas [56]. A série $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ apresenta uma queda na magnetorresistência de até 24% em amostras com $x = 0.6$, e 7% para a perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$ (a 20 K e 9 T) [56]. A dependência da magnetização com o campo magnético medida a 40 K, 100 K e 200 K é mostrada na Figura 2.10. As medidas foram retiradas de Mogni *et al.* [56]. A

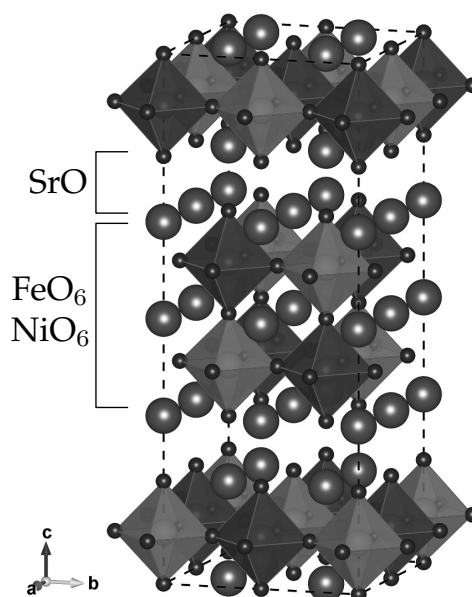


Figura 2.8 – Estrutura cristalina^{56,69} da perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$. O composto é formado por n camadas de perovskita $\text{Sr}(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_3$ empilhadas ao longo do eixo c , alternadas por uma camada de SrO.

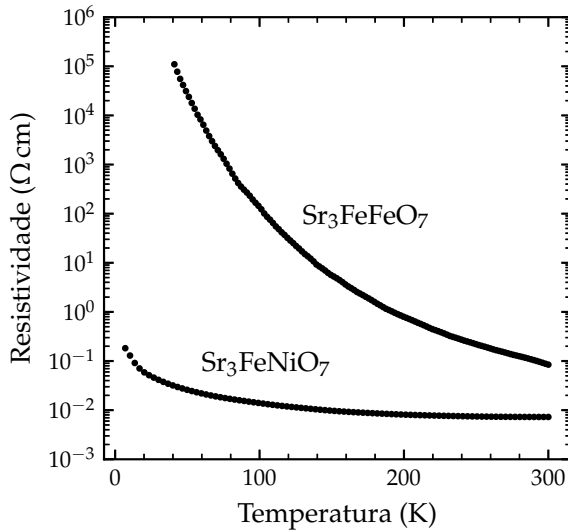


Figura 2.9 – Resistividade em função da temperatura da perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$. Medidas de Mogni *et al.* [56].

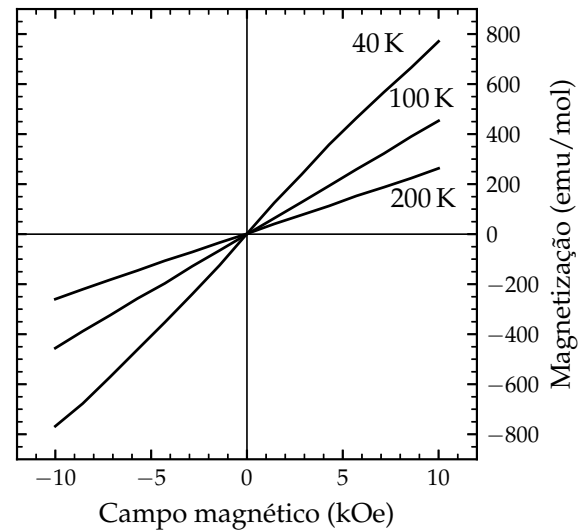


Figura 2.10 – Medidas de Mogni *et al.* [56] da magnetização em função do campo magnético aplicado, para as temperaturas 40 K, 100 K e 200 K.

magnetização aumenta linearmente com o campo nas temperaturas de 100 K e 200 K, próprio de um sistema paramagnético [56]. Para a temperatura de 40 K, as medidas exibem uma leve curvatura. Medidas de susceptibilidade magnética contra temperatura em Mogni *et al.* [56] indicam comportamento de vidro de spin.

Abbate *et al.* [46] interpretaram espectros de fotoemissão dos níveis internos de Fe 2*p* e Ni 2*p* com modelo de cluster. Em um estudo da série Sr_3FeMO_7 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) determinou-se que a origem da queda na resistividade está na diferença na hibridização com a banda de O 2*p* [46]. A hibridização *p-d* é dominante sobre a largura de banda de O 2*p*, mas diminui de $M = \text{Fe}$ até Ni. As interações magnéticas também enfraquecem com a substituição do ferro. As fases de Ruddlesden–Popper $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) revelaram a presença de interações ferromagnéticas que são reforçadas com a presença do níquel [56].

Capítulo 3

Técnicas experimentais

As técnicas espectroscópicas de absorção de raios X e de fotoemissão são poderosas no estudo da estrutura eletrônica. A fotoemissão examina os níveis ocupados do material e complementa a absorção de raios X, que testa a parte desocupada. A interação entre o fóton de raio X e o cristal leva a perturbações nos espectros medidos, as quais, por sua vez, trazem informações sobre o composto. Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas para ler a estrutura eletrônica das perovskitas duplas.

3.1 Interação da radiação com a matéria

A essência das técnicas de espectroscopia de fotoemissão e absorção de raios X está na interação do feixe incidente com a matéria [115]. A partir das leis de Maxwell, o potencial vetor \mathbf{A} de uma onda eletromagnética transversal satisfaz as condições de transversalidade e equação de onda [116],

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (3.1)$$

$$\left[\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{A} = 0. \quad (3.2)$$

O potencial decomposto por transformada de Fourier fica

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \left[c_{\mathbf{k}\lambda}(t) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + c_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right], \quad (3.3)$$

com $c_{\mathbf{k}\lambda}(t) = c_{\mathbf{k}\lambda}(0)e^{-i\omega t}$, $c_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) = c_{\mathbf{k}\lambda}^*(0)e^{i\omega t}$ e $\omega_{\mathbf{k}} = |\mathbf{k}|c$. Cada componente de Fourier representa um pacote de ondas descrito pelo vetor de onda \mathbf{k} e com polarização λ . O Hamiltoniano clássico do conjunto de fótons é

$$H_{\text{rad}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} 2 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 c_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) c_{\mathbf{k}\lambda}(t). \quad (3.4)$$

A transição para a Mecânica Quântica é dada pela segunda quantização do potencial vetor clássico $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Isso é feito pela substituição dos coeficientes $c_{\mathbf{k}\lambda}^*(t)$ e $c_{\mathbf{k}\lambda}(t)$ pelos operadores de criação $c\sqrt{\hbar/2\omega}\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ e destruição $c\sqrt{\hbar/2\omega}\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$, respectivamente. Para fótons, o operador $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^{(\dagger)}$ destroi (cria) um fóton com vetor de onda \mathbf{k} e polarização λ . Na representação de Schrödinger, o potencial vetor em segunda quantização fica

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} A_0 \left[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(0) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(0) \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right], \quad (3.5)$$

com $A_0 = \sqrt{\hbar c^2/2\omega_{\mathbf{k}}V}$. Diferentemente do potencial vetor clássico, o potencial vetor quantizado age em estados do espaço de Fock. No entanto, é parametrizado por \mathbf{r} e t como no caso clássico. Um operador assim é chamado de operador de campo, ou um campo quantizado [117]. O operador Hamiltoniano dos fótons agora fica

$$\hat{H}_{\text{rad}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \left(\hat{N}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (3.6)$$

e $\hat{N}_{\mathbf{k}\lambda}$ é o operador número $\hat{N}_{\mathbf{k}\lambda} = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$. O Hamiltoniano do sistema radiação + matéria é $\hat{H} = \hat{H}_{\text{rad}} + \hat{H}_{\text{ee}} + \hat{V}$. O potencial de interação \hat{V} entre os fótons e a matéria pode ser obtido por meio da comparação entre os sistemas sem e com radiação, ou seja, com a troca $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}' = \mathbf{p} + e\mathbf{A}/c$ em \hat{H}_{ee} , tal que

$$\hat{V} = \hat{H}_{\mathbf{p}'} - \hat{H}_{\mathbf{p}} = \sum_{\alpha} \left[\frac{(\mathbf{p}_{\alpha} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2}{2mc} - \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2m} \right]. \quad (3.7)$$

Na expressão surge um termo proporcional a $e^2|\mathbf{A}|^2$, e na forma não-relativística tratada aqui $e|\mathbf{A}| \ll mc$ impõe um limite à radiação utilizada. A linha de luz SXS do LNLS tem uma densidade de fluxo de fótons na amostra de 4×10^{11} fótons/s/mm² em $\hbar\omega = 3000$ eV. Isso faz com que os elementos de matriz do termo quadrático sejam 5 ordens menores que o termo principal proporcional a $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$. Na realidade, o termo pode ser ignorado para a maioria das fontes de luz, já que têm intensidades suficientemente baixas. Assim, para a maioria dos síncrotrons, temos

$$\hat{V} = \frac{e}{mc} \sum_{\alpha} \left[\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}_{\alpha} + \frac{\hbar}{2} \sigma_{\alpha} \cdot [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{\alpha}} \right], \quad (3.8)$$

onde a soma é feita para cada elétron α do átomo que participa da interação. \hat{V} é tratado como uma perturbação em \hat{H} . O primeiro termo descreve o campo elétrico da radiação agindo no momento dos elétrons, enquanto o segundo corresponde à interação magnética entre o campo externo da radiação e o spin eletrônico σ . Este segundo é geralmente tomado como pequeno e ignorado, já que o campo magnético externo é menor que o interno do sólido.

A regra de ouro de Fermi fornece a taxa de transição de probabilidade de um estado inicial para um final dado um potencial de interação \hat{V} [117, 118]. No caso das

transições entre o estado inicial i e estados finais f com energias E_i e E_f , em primeira ordem de perturbação de \hat{V} em \hat{H} por um fóton de energia $\hbar\omega$ [117], as taxas são dadas por uma coleção de regras de ouro de Fermi como

$$W_{0 \rightarrow f}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | \hat{T} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_0 - \hbar\omega). \quad (3.9)$$

O termo quadrático representa a probabilidade de transição, e a delta é condição para a conservação de energia. \hat{T} é um operador de transição relacionado ao potencial de interação \hat{V} pela equação de Lippmann-Schwinger

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V} \frac{1}{E_0 - \hat{H} + i\Gamma} \hat{T}, \quad (3.10)$$

onde Γ é o alargamento devido ao tempo de vida dos estados excitados em \hat{H} por \hat{V} . As probabilidades de processos que envolvem a transição de um fóton, como absorção e fotoemissão de raios X, por exemplo, podem ser calculadas pelos elementos de matriz de \hat{T} .

Ao introduzi-lo na expressão de \hat{V} , é possível expandir a parte exponencial de $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ como $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots$ [118]. A seguir, ignorando o termo com $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$ referente a emissão, mas incluindo a parte de absorção do fóton pelo elétron [115], temos

$$\hat{V} = \sum_{\alpha\mathbf{k}\lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \frac{e}{mc} A_0(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}_\alpha), \quad (3.11)$$

e aqui apenas $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$ foi usado. Teremos apenas elementos de matriz envolvendo \mathbf{p} . Para $[\hat{V}, \mathbf{r}] = 0$, temos $[\hat{H}, \mathbf{r}] = \frac{\hbar}{i} \frac{\mathbf{p}}{m}$ ou $\mathbf{p} = im\omega\mathbf{r}$. Assim, para um elétron α e fótons $\mathbf{k}\lambda$ obtém-se [119],

$$\langle f | \hat{V} | i \rangle = im\omega \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \langle \Psi_f | \mathbf{r}_\alpha | \Psi_0 \rangle, \quad (3.12)$$

que representa transições devido a uma interação tipo dipolo. Os elementos de matriz de \mathbf{r} trarão consequências para os possíveis estados que a técnica pode acessar. O termo de quadrupolo $i(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}_\alpha)(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ surgiria ao também se utilizar o termo de primeira ordem da expansão de Taylor. No entanto, para raios X de energia menor que 10 keV a contribuição de quadrupolo pode ser relevada [115].

3.2 Espectroscopia de absorção de raios X

A Figura 3.1 apresenta o processo de absorção de raios X por um nível de O 1s e por um nível de um metal de transição MT 2p. O experimento de absorção é realizado expondo uma amostra a raios X de energia conhecida e variável. Quando a energia do fóton incidente $\hbar\omega$ é igual à energia de ligação do nível interno $E_{O\ 1s}$ ou $E_{MT\ 2p}$, o material passa a absorver os fótons dessas energias e os elétrons são promovidos do nível

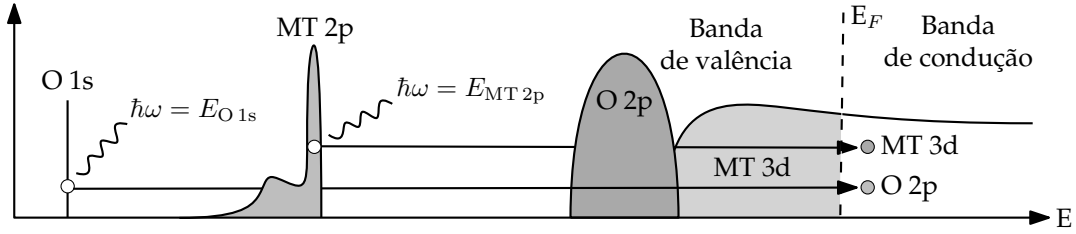


Figura 3.1 – Processo da absorção de raios X por um nível interno de O 1s e por um nível interno de MT 2p.

interno O 1s ou MT 2p para estados desocupados. Para o caso do metal de transição, o sistema é levado do estado fundamental $|d^n\rangle$ para um estado excitado $|d^{n+1}\rangle$ com um buraco \underline{c} no nível interno. O sistema excitado pode relaxar emitindo um fóton, em um processo chamado fluorescência,

$$|d^n\rangle + \hbar\omega \rightarrow |\underline{c}d^{n+1}\rangle \rightarrow |d^n\rangle + \hbar\omega, \quad (3.13)$$

ou emitindo um elétron de um nível interno ou da banda de valência, em um processo chamado decaimento Auger,

$$|d^n\rangle + \hbar\omega \rightarrow |\underline{c}d^{n+1}\rangle \rightarrow |d^{n-1}\rangle + e^-, \quad (3.14)$$

que emite o elétron Auger. Para os elementos até Zn, o sistema excitado relaxa predominantemente por meio do decaimento Auger ao invés da fluorescência. Nos dois casos, no entanto, o sinal medido é proporcional ao número de estados desocupados para onde o elétron inicial foi promovido.

Na aproximação dipolar, a taxa de absorção do fóton incidente pelo elétron do nível interno é dada pela regra de ouro de Fermi,

$$W_{0 \rightarrow f}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle \psi_f | (\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}}) | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_{n+1} - E_n - \hbar\omega) \quad (3.15)$$

e os estados inicial e final são reescritos como estados que, quando projetados na base de posições, provêm funções de onda hidrogenoides com suas partes radiais e angulares. Enquanto a integral radial contribui com a intensidade da transição, a parte angular dá lugar às regras de seleção dipolares. Em última análise, tais elementos de matriz se reduzem ao cálculo de coeficientes de Clebsch-Gordan, que forçam a condição $\Delta J = \pm 1$ para o momento angular total. Assim, na aproximação de dipolo, as transições permitidas são do tipo $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, etc. Ao realizar a absorção do nível de O 1s, por exemplo, serão obtidas informações sobre os estados desocupados da banda O 2p. Da mesma forma, a absorção no nível MT 2p de um metal de transição mapeia, em primeira aproximação, os estados desocupados MT d. Apesar da regra de seleção não restringir transições entre outros números quânticos principais, como $1s \rightarrow 3p$ ou $2p \rightarrow 5d$, porém a probabilidade de transição cai rapidamente com a diferença entre as energias dos

níveis envolvidos. Portanto, a principal contribuição nos espectros de absorção virá do primeiro nível desocupado cuja transição seja permitida.

A interação do buraco no nível interno com os elétrons da banda de valência deve ser avaliada [115]. Se a sobreposição entre as funções de onda do nível interno e da banda de valência for pequena comparada com a largura da banda de condução, os efeitos do buraco interno podem ser deixados de lado. O sistema é pouco perturbado pela presença do buraco no nível interno, e a intensidade medida no experimento de absorção reflete as projeções do estado fundamental nos estados desocupados permitidas pelas regras de seleção dipolares. Isso torna possível a comparação de um espectro de absorção no nível de O 1s com a densidade de estados desocupada de O 2p de um cálculo de estrutura de bandas, por exemplo, que se atém à aproximação de um elétron. Por outro lado, se as interações não forem desprezíveis, todos os estados finais relaxados devem ser considerados, e o espectro será dominado por efeitos de multipletos [115]. A inclusão desses efeitos é crucial para a descrição do espectro de absorção de raios X na borda 2p de metais de transição, pois as interações $p-d$ entre o nível interno e a banda de valência, e as interações $d-d$ dentro da banda de valência são substanciais para a descrição dos multipletos do espectro. Nesse caso, temos um estado inicial $p^6 d^n$ bem definido, mas os estados finais $p^5 d^{n+1}$ são separados por multipletos atômicos em diversas configurações finais possíveis [115]. Neste limite, a comparação de um espectro de absorção de raios X da borda MT 2p de um metal de transição deverá ser realizada com cálculos que incluam efeitos de multipletos atômicos.

3.3 Espectroscopia de fotoemissão

A espectroscopia de fotoemissão de raios X é uma técnica poderosa no estudo da estrutura eletrônica de estados ocupados [120]. A técnica tem como base o efeito fotoelétrico e é geralmente descrita em um processo de três passos, apesar de tudo acontecer simultaneamente: a amostra é irradiada por fótons de alta energia $\hbar\omega$, idealmente monocromáticos, os quais são absorvidos por elétrons de níveis internos ou de valência da amostra, que por sua vez são excitados para um estado final, ainda na amostra; em seguida, os fotoelétrons viajam até a superfície da amostra; por fim, são ejetados no vácuo com uma certa energia cinética e coletados para análise. Após sua contagem e medida da energia cinética E_K , tem-se espectros de fotoemissão em função da energia de ligação no material, como ilustrado na Figura 3.2. A energia $\hbar\omega$ do fóton incidente é utilizada para levar o elétron de uma energia de ligação E_L para fora da amostra. Parte da energia é gasta na função trabalho da amostra Φ , e o remanescente é convertido em energia cinética E_K do fotoelétron. A conservação de energia, nesse caso, diz que $\hbar\omega = E_K + E_L + \Phi$. Se a energia cinética dos elétrons for conhecida ou medida, é possível inverter a relação e obter a energia de ligação $E_L = \hbar\omega - E_K - \Phi$,

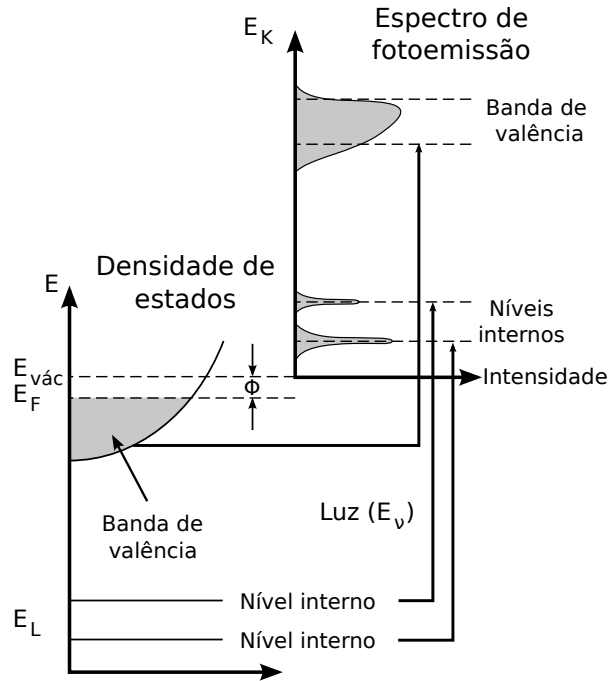


Figura 3.2 – Esquema de energia para o processo de fotoemissão. À esquerda está a densidade de estados de um metal com dois níveis internos e uma banda cruzando a energia de Fermi. A resolução do equipamento de medida alarga o resultado no espectro de fotoemissão, esquematizado à direita. Adaptado de [121].

dado o conhecimento de Φ . No entanto, os fotoelétrons são conduzidos até um detetor no analisador para serem contados, e o detetor também tem uma função trabalho Φ_a , comumente chamada de função trabalho do analisador. Os níveis de Fermi da amostra e do analisador se alinham quando entram em contato elétrico, e um potencial de contato $\Phi - \Phi_a$ surge entre a superfície da amostra e o detetor. Agora, o desconhecimento da função trabalho da amostra passa para a do analisador apenas. Nesse caso, é possível calibrar a escala energética usando um pico de nível interno de uma amostra de referência, comumente de ouro, deixando a escala de energia em equidade com o nível de Fermi do sistema amostra + analisador. Assim, temos $E_L = \hbar\omega - E_K$.

O processo de fotoemissão pode remover um elétron do nível interno, deixando um buraco \underline{c} : $d^n + \hbar\omega \rightarrow \underline{c}d^n + e^-$, ou ejetar um elétron da banda de valência, $d^n + \hbar\omega \rightarrow d^{n-1} + e^-$. A taxa de emissão de fotoelétrons, na aproximação dipolar, é dada pela regra de ouro de Fermi entre os estados inicial $|\psi_i\rangle$ e final $|\psi_f\rangle$,

$$W_{0 \rightarrow f}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle \psi_f | (\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{P}}) | \psi_0 \rangle|^2 \delta(E_{n+1} - E_n - \hbar\omega) \quad (3.16)$$

O elétron ϕ_k de um orbital k com energia ϵ_k que será ejetado pode ser inicialmente separado do sistema, tal que $|\psi_i\rangle = |\phi_k\rangle |\psi_i^*\rangle$, em que $|\psi_i^*\rangle$ é o estado de $N - 1$ elétrons remanescentes. Esse fotoelétron é ejetado do sistema, agora em um estado com buraco $|\psi_f^*\rangle$, e detectado como uma onda plana $|\mathbf{k}\rangle$. Na aproximação súbita, o íterim em

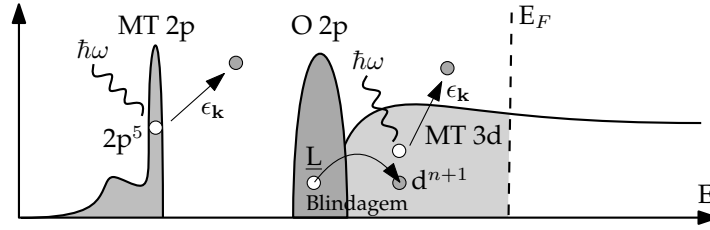


Figura 3.3 – Blindagem do buraco deixado pelo fotoelétron no processo de fotoemissão.

que o elétron é ejetado ($|\phi_k\rangle \rightarrow |\mathbf{k}\rangle$) é considerado pequeno comparado ao tempo de relaxação dos elétrons que restam no sistema, tal que o sistema não reage à ejeção. Essa aproximação é conhecida e válida para fotoelétrons com energia cinética maior que 10 eV [122–124], caso das medidas desse trabalho. Assim, temos $|\psi_f\rangle = |\mathbf{k}\rangle |\psi_f^*\rangle$ e, enfim, a regra de ouro de Fermi leva ao sinal de fotoemissão $I(\omega, E_K)$ para radiação incidente $\hbar\omega$ e fotoelétrons ejetados com energia cinética E_K [120]:

$$I(\omega, E_K) \propto \left| \langle \mathbf{k} | (\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}) | \phi_k \rangle \langle \psi_f^* | \psi_i^* \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_k + E_{N-1} - E_N - \hbar\omega) \delta(E_K - \epsilon_k), \quad (3.17)$$

e $f(E_K) \equiv \langle \mathbf{k} | (\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}) | \phi_k \rangle \delta(E_K - \epsilon_k)$ é proporcional à seção de choque de fotoionização [125], que dita a probabilidade de um fóton interagir e transformar um elétron $|\phi_k\rangle$ no fotoelétron $|\mathbf{k}\rangle$.

Na aproximação de orbitais congelados, o buraco criado pela fotoemissão do elétron não afeta os $N - 1$ elétrons restantes no sistema e $|\psi_f\rangle = \hat{a}_{\mathbf{k}} |\psi_i\rangle$, onde $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ é o operador que destroi o elétron ϵ_k . Nesse limite não-interagente, a fotoemissão mediria simplesmente a energia de remoção do elétron ϵ_k , ou seja, $E_L \approx -\epsilon_k$, com $-\epsilon_k$ sendo a energia de Hartree-Fock do orbital k – o teorema de Koopmans [120, 123], que diz que o custo em energia para ionizar o sistema é igual à energia do último orbital ocupado. Dadas as balizas indicadas e a menos da seção de choque de fotoionização, o espectro de fotoemissão é aproximado por

$$I(E_L) \propto \sum_k \delta(\epsilon_k - E_L) \propto \rho(-E_L), \quad (3.18)$$

em que $\rho(-E_L)$ é a densidade de estados na amostra em uma energia de ligação E_L . Numa primeira aproximação, portanto, pode-se comparar o espectro de fotoemissão ao estado fundamental de um cálculo de estrutura eletrônica, como, por exemplo, a parte ocupada de um cálculo de estrutura de bandas. Em grande parte dos casos, no entanto, o sistema reage com seus agora $N - 1$ elétrons, reajustando-os para tentar blindar o buraco no nível interno ou na banda de valência, como ilustrado na Figura 3.3. Se o estado final de $N - 1$ elétrons pode relaxar para m estados excitados $|\psi_f^m\rangle$ ao reagir, o elemento de matriz fica

$$|\langle \psi_f | \hat{V} | \psi_i \rangle|^2 = |f(\mathbf{k})|^2 \sum_m \langle \psi_f^m | \psi_i \rangle \quad (3.19)$$

e $|c_m|^2$, com $c_m = \langle \psi_f^m | \psi_i \rangle$, indica a probabilidade que um elétron ejetado do orbital k leve o estado fundamental do sistema de N elétrons a um dos m estados finais. Para sistemas correlacionados, muitos dos c_m são diferentes do zero. O espectro de fotoemissão, nesse caso, será formado por transições principais vindas do orbital $m = k$, acompanhadas por satélites referentes às reações m que o sistema pode assumir em relação ao buraco no orbital k [120]. Assim,

$$I(E_L) \propto \sum_{i,m,k} |\langle \mathbf{k} | \mathbf{r} | \phi_k \rangle|^2 \sum_m |c_m|^2 \delta(E_m - E_i - E_L), \quad (3.20)$$

e o termo $|\langle \mathbf{k} | \mathbf{r} | \epsilon k \rangle|^2$, novamente, é proporcional à seção de choque de fotoionização.

Os processos inelásticos que acontecem no transporte do fotoelétron para a superfície não são levados em conta nessa descrição. O livre caminho médio do fotoelétron depende fortemente da energia cinética do fotoelétron. Dados tomados para vários materiais indicam uma curva universal para essa distância [126]. Para energias cinéticas menores que 10 eV e maiores que 1 keV, os caminhos são suficientemente grandes frente aos parâmetros de rede, tal que há a detecção de fotoelétrons sem perda de energia cinética. A profundidade de escape dos fotoelétrons para essas energias chega a 20 Å [126, 127], o que garante que parte dos elétrons venha da porção volumétrica (*bulk*) da amostra, com menos contribuição da superfície.

3.4 Espectroscopia de fotoemissão ressonante

Uma técnica interessante no estudo da estrutura eletrônica é a fotoemissão ressonante. As ressonâncias estão relacionadas com transições intra-atômicas específicas, o que permite a seletividade em um elemento de interesse. A Figura 3.4 ilustra o processo da fotoemissão ressonante $2p \rightarrow 4d$ na banda de valência de metais de transição. Com fótons de energia E_{off} abaixo da energia de ligação do nível do metal de transição MT $2p$, apenas a fotoemissão direta acontece,

$$2p^6 4d^n + \hbar\omega \rightarrow 2p^6 4d^{n-1} + e^-, \quad (3.21)$$

mas quando a energia do fóton é definida na borda de absorção do nível MT $2p$, a absorção com emissão de fotoelétrons Auger também acontece,

$$p^6 d^n + \hbar\omega \rightarrow p^5 d^{n+1} \rightarrow p^6 d^{n-1} + e^-, \quad (3.22)$$

e ambos os processos, direto e indireto, levam ao mesmo estado final. Ao comparar os espectros fora e na ressonância, há aumentos e reduções relativas na intensidade do espectro da banda de valência. Como o processo de decaimento Auger é seletivo a elemento, por ocorrer para uma energia específica do nível interno do metal, essas variações na intensidade podem ser usadas para discriminar a contribuição do metal

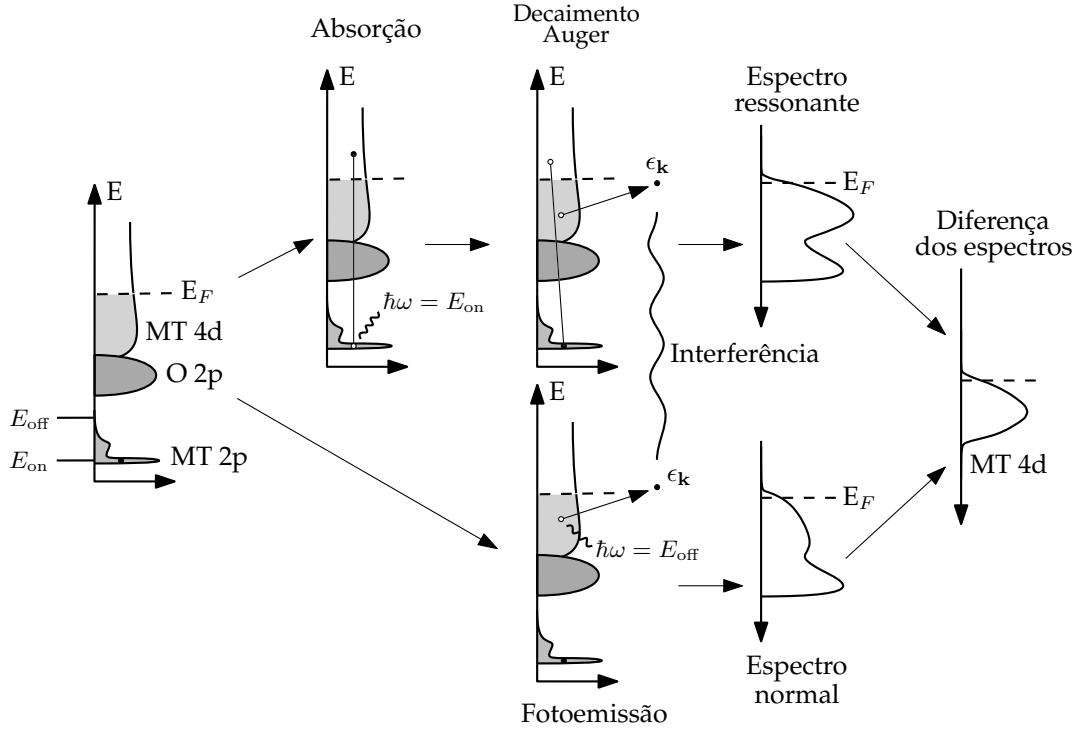


Figura 3.4 – Processos direto e indireto que ocorrem na fotoemissão ressonante no caso da fotoemissão na borda 2p de um metal de transição.

na banda de valência do composto. A origem dessas variações vem da interferência entre os estados finais dos dois processos, já que a contribuição de cada processo não é simplesmente somada [128]. O estado inicial do sistema pode ser descrito por $|p^6d^n\rangle$, os estados intermediários de absorção como $|p^5d^{n+1}\rangle$ e os estados finais por $|p^6d^{n-1}; \epsilon_k\rangle$, com um elétron ϵ_k ejetado. O potencial de interação agora deve incluir o processo direto, que leva $|i\rangle$ diretamente a $|f\rangle$ via \hat{V}_{emi} , quanto o indireto, que faz um caminho via \hat{V}_{abs} até $|a\rangle$, para depois chegar a $|f\rangle$ com \hat{V}_{Auger} . Com $\hat{V} = \hat{V}_{\text{emi}} + \hat{V}_{\text{abs}} + \hat{V}_{\text{Auger}}$ temos

$$\hat{T} = (\hat{V}_{\text{emi}} + \hat{V}_{\text{abs}}) + \hat{V}_{\text{Auger}} \frac{1}{E_0 - \hat{H} + i\Gamma} \hat{T}, \quad (3.23)$$

com a qual se tem

$$\langle f | \hat{T} | i \rangle = \langle f | \hat{V}_{\text{emi}} | i \rangle + \left\langle f \left| \hat{V}_{\text{Auger}} \frac{1}{E_0 - \hat{H} + i\Gamma} \hat{V}_{\text{abs}} \right| i \right\rangle \quad (3.24)$$

A intensidade da fotoemissão ressonante para uma dada energia de fóton $\hbar\omega$ fica [129, 130]:

$$I(\hbar\omega) = \left| \langle f | \hat{V}_{\text{emi}} | i \rangle + \sum_a \frac{\langle f | \hat{V}_{\text{Auger}} | a \rangle \langle a | \hat{V}_{\text{abs}} | i \rangle}{\hbar\omega - E_p + i\Gamma_a} \right|^2 \quad (3.25)$$

e $\Gamma_a = \pi |\langle f | \hat{V}_{\text{Auger}} | a \rangle|^2$ é devido ao tempo de vida dos estados $|a\rangle$. Assim, $|i\rangle =$

$|p^5d^{n-1};pd\rangle, |a\rangle = |p^5d^{n-1};dd\rangle$, e $|f\rangle = |p^5d^{n-1};d\epsilon_k\rangle$, tal que

$$I(\hbar\omega) \propto \left| \langle \epsilon || \mathbf{r} || d \rangle + \sum_a \frac{\langle p\epsilon || (e^2/\mathbf{r}) || dd \rangle \langle d || \mathbf{r} || p \rangle}{\hbar\omega - E_p + i\Gamma_a} \right|^2 \quad (3.26)$$

com $\Gamma_a = \pi |\langle p\epsilon || (e^2/\mathbf{r}) || dd \rangle|^2$. Se $\hbar\omega \approx E_p$, a energia de ligação do nível interno em questão, o segundo termo começa a contribuir para a ressonância no sinal [128]. É do módulo quadrado da soma desses números que surgem os aumentos e reduções no espectro em relação ao processo direto. Além disso, se $\hbar\omega$ está fora da energia de ressonância, o segundo termo se torna pequeno e recupera-se a expressão para a fotoemissão direta. Nas descrições acima optou-se por não tratar da seção de choque de fotoionização $f(E_K)$ na expressão para $I(\hbar\omega)$. No entanto, a variação de energia dos fótons usados na espectroscopia fora e na ressonância será da ordem de alguns poucos elétron-Volts, o que não afeta significativamente as seções de choque dos elementos. Ao subtrair o espectro de fotoemissão da banda de valência fora da ressonância do espectro na ressonância do nível interno do metal, o sinal resultante representa diretamente a contribuição do metal na banda de valência [71].

3.5 Medidas com luz síncrotron

As técnicas de espectroscopia com raios X são ótimas no estudo da estrutura eletrônica de materiais. Houve um entusiasmo na pesquisa nessa área com a construção de novos síncrotrons. Parte dele vem da riqueza informativa que a espectroscopia de raios X provê. Como visto, a espectroscopia de absorção de raios X permite sondar os estados desocupados do material, enquanto sua contraparte, a fotoemissão, realiza uma leitura da região ocupada. Juntas, dão informações complementares sobre a estrutura eletrônica do composto. Juntas, também, dão origem à fotoemissão ressonante, uma técnica que permite a seleção de elementos na pesquisa da estrutura eletrônica da amostra.

Um síncrotron é um acelerador de elétrons e fonte de luz branca. A radiação produzida pelos elétrons circundantes vai do infravermelho aos raios X de alta energia. O feixe de elétrons é mantido em um anel por uma série de ímãs, cujas principais funções são perturbar periodicamente a órbita dos pacotes de elétrons, gerando a radiação eletromagnética, e corrigir desvios da trajetória do feixe. A radiação resultante é colimada e de alto brilho, e é direcionada para diversas estações experimentais posicionadas nas seções de aceleração dos elétrons. A óptica instrumental é adequada em cada linha de luz para a técnica de interesse. As câmaras experimentais e analisadores são, em geral, a parte disponível para medidas experimentais. Uma das principais vantagens de se utilizar a luz síncrotron são seu alto brilho, a capacidade de seleção da energia a ser utilizada, a possibilidade de polarização linear ou circular, o altíssimo fluxo de fótons, e

outros fatores dependentes da técnica; tudo isso possibilita um estudo detalhado da matéria, especialmente no âmbito da estrutura eletrônica.

O síncrotron utilizado neste trabalho foi o do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas/SP. Uma parte das linhas de luz permite o estudo da estrutura de materiais por meio de técnicas como difração de raios X, cristalografia de macromoléculas e espalhamento de raios X a baixo ângulo. Outra parte possui equipamentos especializados na espectroscopia de materiais. Dois grupos de linhas de luz formam essa categoria, os quais utilizam espectroscopia de absorção e fluorescência de raios X, e espectroscopia de ultravioleta e de raios X. Todas as medidas de espectroscopia de raios X neste texto foram realizadas nas linhas de luz SXS (*Soft X-ray Spectroscopy*) e SGM (*Spherical Grating Monochromator*) do LNLS. Os espectros estão apresentados na Parte II do trabalho.

Capítulo 4

Métodos teóricos

O cálculo de estrutura eletrônica começa por encontrar o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons a partir do Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_{j,l} \frac{Z_l e^2}{|r_j - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|r_j - r_{j'}|} \quad (4.1)$$

em que r_j são as posições dos elétrons, R_l e Z_l as posições e números atômicos dos núcleos. O Hamiltoniano segue a aproximação de Born–Oppenheimer, na qual os núcleos são considerados estáticos a fim de se estudar apenas a dinâmica dos elétrons. Os núcleos têm massa três ordens de grandeza maior do que os elétrons e suas dinâmicas ocorrem em uma escala de tempo maior que a dos elétrons. Para um sólido real com $\sim 10^{23}$ átomos, a resolução do problema eletrônico encontra dificuldades no número de partículas e suas interações. Devemos encontrar métodos de aproximação aceitáveis que descrevam satisfatoriamente o sistema com os ingredientes necessários para uma descrição de suas propriedades.

4.1 Cálculo de muitos corpos

4.1.1 Modelo de cluster único

O modelo de cluster único é geralmente usado para descrever uma perovskita [47, 48, 131, 132], e ele considera a porção fundamental da estrutura cristalina: um arranjo octaédrico de átomos de oxigênio, com um átomo de metal de transição no centro. O modelo leva em consideração apenas as principais interações locais, sem incluir efeitos de banda. A ideia é que as interações dentro do cluster são mais importantes do que efeitos de dispersão de banda no sólido.

As propriedades físicas dos óxidos de metais de transição são influenciadas principalmente pelos estados no entorno da energia de Fermi, portanto o modelo é do

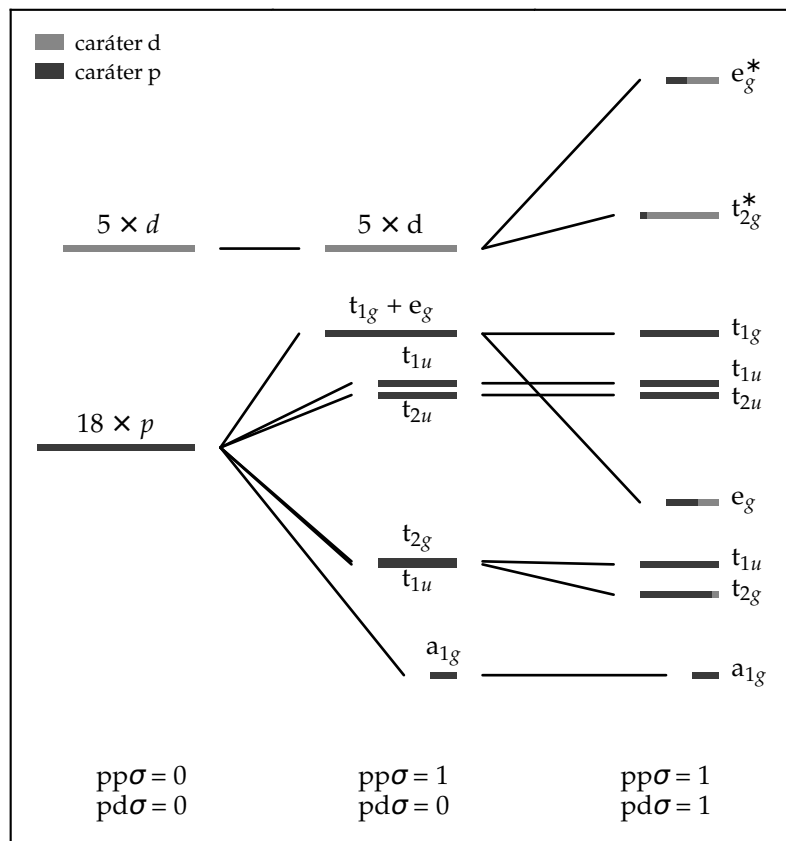


Figura 4.1 – Orbitais moleculares resultantes da interação entre estados d do metal de transição e $2p$ do octaedro de oxigênios. As cores representam o caráter de cada orbital. Apenas os orbitais com simetria e_g e t_{2g} resultam da interação MT d -O $2p$.

tipo $p-d$, e trata os estados MT d do metal de transição e os estados O $2p$ dos oxigênios. A contribuição do estrôncio não é levada em conta, pois as ligações Sr-O têm caráter altamente iônico e a banda Sr $4d$ acaba vazia. Os orbitais tipo d incluem correlação, enquanto os orbitais tipo p não são correlacionados. O modelo considera a hibridização entre os sítios p e d por meio de integrais de transferência. Além de incluir efeitos de correlação eletrônica e covalência, o modelo também inclui efeitos de multipletos dentro da banda d e do campo de ligantes em torno do metal de transição.

Os 5 orbitais d do metal de transição MT (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) e os 3 orbitais p de cada oxigênio (p_x , p_y , p_z) totalizam 23 orbitais atômicos em um octaedro MTO_6 , que possui simetria octaédrica O_h . Em uma primeira aproximação de partículas independentes, a combinação linear dos 18 orbitais atômicos dos oxigênios resulta em sete orbitais moleculares com as simetrias a_{1g} , $2 \times t_{1u}$, t_{1g} , t_{2u} , t_{2g} e e_g [133]. A sobreposição dos orbitais p é descrita pelas integrais de Slater-Koster $pp\sigma$ e $pp\pi$ [134], dependendo do tipo de ligação entre eles. Quando o metal de transição é incluído no centro do octaedro, seus orbitais d têm sobreposições com os orbitais dos oxigênios descritas pelas integrais $pd\sigma$ e $pd\pi$ [134]. Com a inclusão das interações $p-d$, apenas dois orbitais moleculares do octaedro de oxigênio se alteram, dando lugar a quatro

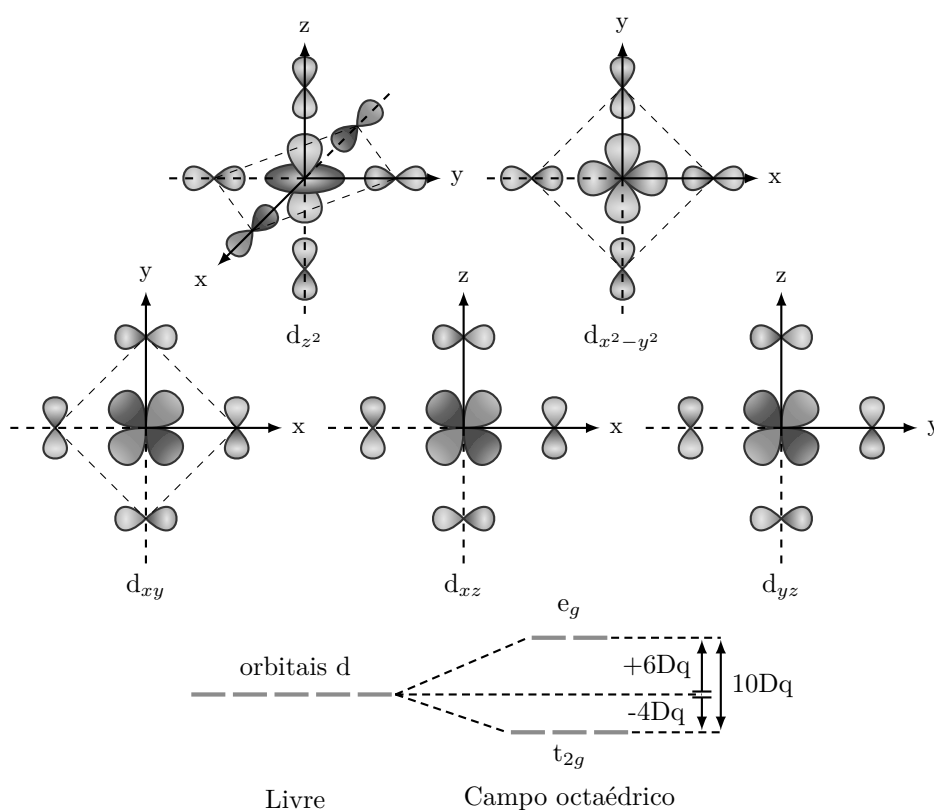


Figura 4.2 – Orbitais atômicos que dão origem aos orbitais de simetria e_g e t_{2g} .

simetrias que apresentam caráter misto, com contribuições do oxigênio e do metal de transição: e_g e t_{2g} (ligantes), e t_{2g}^* e e_g^* (antiligantes). Uma representação dos níveis de energia ao combinar o metal de transição com o octaedro de oxigênios pode ser vista na Figura 4.1.

A quebra de degenerescência nos orbitais d do metal de transição tem como origem a simetria do problema. Podemos analisar a interação entre os 5 orbitais d do metal de transição e os orbitais p_x , p_y e p_z dos oxigênios. Isso pode ser visualizado na Figura 4.2. Podemos ver que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} apontam *na direção* de alguns orbitais do oxigênio (ligação σ), enquanto os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} apontam *entre* os orbitais do oxigênio (ligação π). A interação cria uma diferença de energia entre os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). Cada orbital que forma o e_g aumenta em $+6Dq$ sua energia, enquanto que os orbitais t_{2g} sofrem um decréscimo de $-4Dq$, totalizando uma diferença de $10Dq$ entre os dois estados, a qual é também chamada de *desdobramento do campo cristalino*.

Cálculos de modelo de cluster são realizados há décadas [47, 48, 131, 132] para um único octaedro MTO_6 , com sucesso, para entender e interpretar espectros experimentais. Com esse tipo de modelo, é possível simular efeitos de superfície [135] e compreender a origem de transições metal-isolante [136], por exemplo. Em segunda quantização, o

Hamiltoniano para o cluster único de MO_6 é escrito, a menos de termos de multipletos,

$$\hat{H} = \sum_{\nu,\sigma} \epsilon_{\nu\sigma}^d \hat{d}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{\nu\sigma} + \sum_{\nu,\sigma} \epsilon_{\nu\sigma}^p \hat{p}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{\nu\sigma} + \sum_{\nu,\nu',\sigma,\sigma'} U \hat{d}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{\nu\sigma} \hat{d}_{\nu'\sigma'}^\dagger \hat{d}_{\nu'\sigma'} + \sum_{\nu,\sigma} T_\nu \left(\hat{d}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{\nu\sigma} + \hat{p}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{\nu\sigma} \right), \quad (4.2)$$

no qual $\hat{d}_{\nu\sigma}^\dagger$, $\hat{d}_{\nu\sigma}$, $\hat{p}_{\nu\sigma}^\dagger$ e $\hat{p}_{\nu\sigma}$ são operadores de criação e destruição de elétrons d e p , e $\epsilon_{\nu\sigma}^d$ e $\epsilon_{\nu\sigma}^p$ são as energias dos níveis MT d e O $2p$, em um orbital ν com spin σ . T_ν é o elemento de matriz de hibridização entre os elétrons de MT d e de O $2p$ (relacionado com as integrais de transferência $pd\sigma$ e $pd\pi$). U é a repulsão Coulombiana nos orbitais d . Devido à extensão espacial dos orbitais p , os efeitos de correlação no oxigênio são desprezados. A extensão desse Hamiltoniano para o Hamiltoniano de um cluster duplo consiste em considerar as interações no cluster adjacente e, além disso, considerar flutuações de carga entre os dois octaedros.

4.1.2 Modelo de cluster duplo

Para o cluster duplo, o sistema considerado são dois arranjos octaédricos de átomos de oxigênio, com um átomo de metal de transição no centro de cada um dos octaedros, os quais são ligados pelo oxigênio de um vértice. O cluster duplo pode ser visto na Figura 4.3. O Hamiltoniano modelo para dois octaedros fica

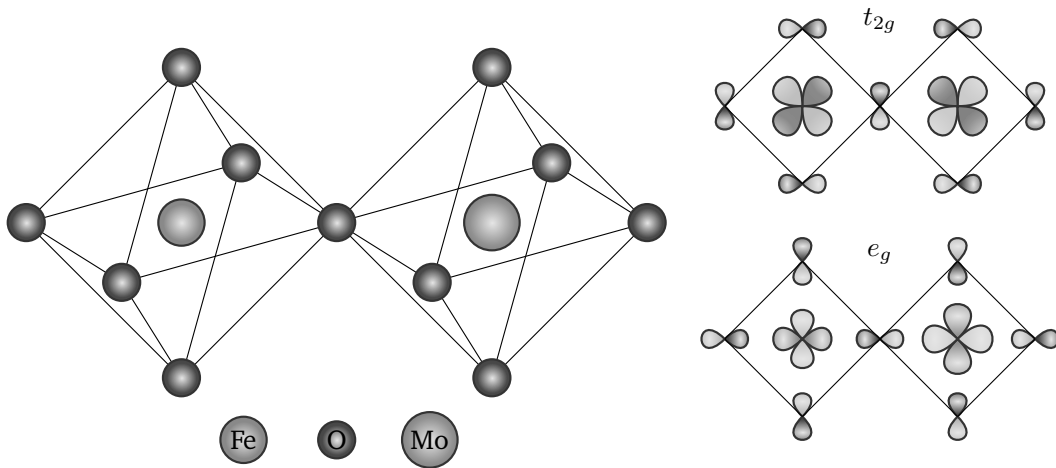


Figura 4.3 – União dos dois octaedros pelo vértice no modelo de cluster duplo.

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_L + \hat{V}_{1-L} + \hat{V}_{2-L} \quad (4.3)$$

em que $\hat{H}_i + \hat{V}_{i-L}$ são Hamiltonianos análogos ao do cluster simples para cada metal i , com a inclusão do desdobramento devido ao campo cristalino, efeitos de troca intra-atômica e de interações anisotrópicas de Coulomb nos orbitais d . \hat{H}_L é a parte referente

aos orbitais de oxigênio. Os termos de interação \hat{V}_{i-L} tratam da hibridização entre os estados d e p . Explicitamente, temos

$$\hat{H}_i = \sum_{\nu\sigma} \left(\epsilon_i + 6Dq \delta_{\nu,e_g} - 4Dq \delta_{\nu,t_{2g}} \right) \hat{d}_{i\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\nu\sigma} + \sum_{\nu\nu'\sigma\sigma'} U_i \hat{d}_{i\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\nu\sigma} \hat{d}_{i\nu'\sigma'}^\dagger \hat{d}_{i\nu'\sigma'} + \quad (4.4a)$$

$$+ \sum_{\nu\nu'\sigma\sigma'} \left[(u_{\nu\nu'} - U) (1 - \delta_{\nu\nu'} \delta_{\sigma\sigma'}) - j \delta_{\sigma\sigma'} \right] \hat{d}_{i\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\nu\sigma} \hat{d}_{i\nu'\sigma'}^\dagger \hat{d}_{i\nu'\sigma'}, \quad (4.4b)$$

$$\hat{H}_L = \sum_{\nu\sigma} \left[\epsilon_L + (pp\sigma - pp\pi) (\delta_{\nu,t_{2g}} - \delta_{\nu,e_g}) \right] \hat{p}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{\nu\sigma}, \quad (4.4c)$$

$$\hat{V}_{i-L} = \sum_{\nu\sigma} T_{i\nu} \left(\hat{d}_{i\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{\nu\sigma} + \hat{p}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\nu\sigma} \right), \quad (4.4d)$$

no qual $\hat{d}_{\nu\sigma}^\dagger$, $\hat{d}_{\nu\sigma}$, $\hat{p}_{\nu\sigma}^\dagger$ e $\hat{p}_{\nu\sigma}$ são operadores de criação e destruição de elétrons d e p , e $\epsilon_{\nu\sigma}^d$ e $\epsilon_{\nu\sigma}^p$ são as energias dos níveis MT d e O $2p$, em um orbital ν com spin σ . O primeiro termo de \hat{H}_i conta o número de elétrons d no sítio do metal i e atribui um valor de energia ϵ_i , dependendo de sua simetria ($\nu = e_g, t_{2g}$). O segundo termo computa a energia de repulsão Coulombiana U_i para cada par de elétrons d do íon i . O terceiro termo computa as interações Coulombianas anisotrópicas e de troca, dependentes do orbital e spin, em termos dos parâmetros de Kanamori $u \equiv u_{\nu\nu}$, $u' \equiv u_{\nu\nu'}$ e j [137, 138]. Os parâmetros u e u' são integrais de Coulomb referentes a orbitais iguais ou diferentes, respectivamente, e j é a integral de troca entre elétrons d em um metal de transição. Os parâmetros de Kanamori [137] são dados em termos dos parâmetros de Racah (A , B , C) [139], que por sua vez são dados em termos de integrais de Slater renormalizadas F_k [140]. A dependência entre os valores é dada na Tabela 4.1. A parte de \hat{H}_L conta os elétrons do ligante e atribui suas energias. O termo \hat{V}_{i-L} descreve a hibridização entre os estados d e p , permitindo a flutuação de carga entre os metais e o ligante.

Tabela 4.1 – Relação entre os parâmetros de Kanamori, Racah e as integrais de Slater.

Integrais de Slater	$F^k = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \left(\frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} \right) R_d^2(r_1) R_d^2(r_2)$		
Renormalização	$F_0 = F^0$	$F_2 = \frac{1}{49} F^2$	$F_4 = \frac{1}{144} F^4$
Parâmetros de Racah	$A = F_0 - 49F_4$	$B = F_2 - 5F_4$	$C = 35F_4$
Parâmetros de Kanamori	$u = A + 4B + 3C$	$u' = A - B + C$	$j = \frac{5}{2}B + C$

4.1.3 Parâmetros e peso espectral

A função de onda do estado fundamental é expandida além da aproximação iônica [39, 141], admitindo a possibilidade de transferência de elétrons do oxigênio para os metais de transição. Em um sistema com m elétrons d no primeiro metal de transição, n elétrons d no segundo, e admitindo que os estados de oxigênio estejam inicialmente

preenchidos, a função de onda para o estado fundamental torna-se uma combinação linear de diferentes estados de muitas partículas:

$$|\Psi_0\rangle = \alpha |d^m d^n\rangle + \beta |d^{m+1} \underline{L} d^n\rangle + \gamma |d^m \underline{L} d^{n+1}\rangle + \delta |d^{m-1} d^{n+1}\rangle + \dots \quad (4.5)$$

na qual \underline{L} denota um buraco na banda de O 2p e $|d^m \underline{L}^l d^n\rangle$ são estados de muitas partículas. Todas as possíveis configurações de transferência de carga são incluídas. Transferências não-locais de carga entre os metais como $|d^m d^n\rangle \rightarrow |d^{m-1} d^{n+1}\rangle$ e $|d^m d^n\rangle \rightarrow |d^{m+1} d^{n-1}\rangle$ também são contempladas, e acontecem por meio dos orbitais do oxigênio, em um processo indireto de segunda ordem:

$$|d^m d^n\rangle \xrightarrow{T_1} |d^{m+1} \underline{L} d^n\rangle \xrightarrow{T_2} |d^{m+1} d^{n-1}\rangle$$

A Figura 4.4 demonstra como esses diferentes estados podem ser construídos a partir de um estado fundamental iônico. Os 10 orbitais d de cada metal são separados nas simetrias e_g e t_{2g} e em spin. Tomando como exemplo o estado inicial $|d^5 d^1\rangle$, onde os elétrons originalmente no estado fundamental do metal estão representados por círculos pretos, as configurações podem ser construídas com a transferência de elétrons do

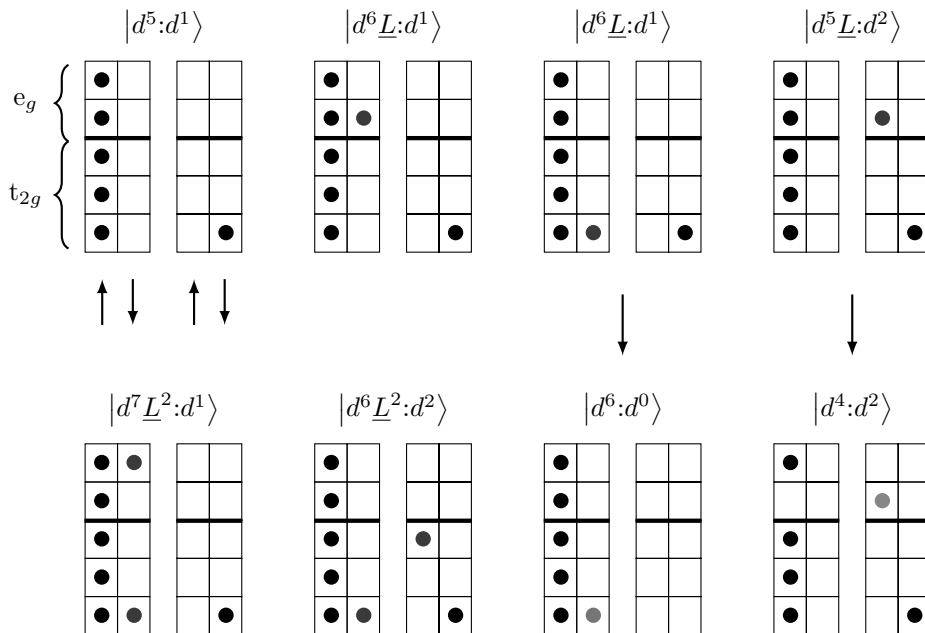


Figura 4.4 – Exemplo da expansão do estado fundamental de um sistema $d^5 d^1$.

oxigênio (círculos azuis) para um orbital e_g ou t_{2g} dos metais, dando origem aos estados $|d^6 \underline{L} d^1\rangle$ e $|d^5 \underline{L} d^2\rangle$, por exemplo. Diversos outros estados podem ser gerados, porém na Figura 4.4 são apresentados apenas alguns casos por simplicidade. O processo de transferência de elétrons entre os dois octaedros (círculos vermelho e verde) é também

apresentado. Após construir todas as configurações possíveis, suas respectivas energias podem ser calculadas e o Hamiltoniano é construído.

Os principais parâmetros do modelo para cluster duplo são os mesmos do modelo para cluster simples [142]: (i) a energia de repulsão Coulombiana U em cada metal; (ii) a energia de transferência de carga Δ necessária para transferir um elétron do orbital de O $2p$ para um orbital de mesma simetria do metal de transição; (iii) o elemento de matriz de hibridização T_i entre os elétrons p e d de cada íon. Além destes, para o cálculo do espectros que envolvam os níveis internos, como de fotoemissão e absorção, é utilizado um potencial atrativo $Q_i = U_i/0,83$ devido à interação entre o buraco no nível interno e os elétrons de valência [142]. Os parâmetros são definidos como:

$$\begin{cases} U_1 = E(d^{m+1}d^n) + E(d^{m-1}d^n) - 2E(d^m d^n) \\ U_2 = E(d^m d^{n+1}) + E(d^m d^{n-1}) - 2E(d^m d^n) \end{cases} \quad (4.6)$$

$$\begin{cases} \Delta_1 = E(d^{m+1}\underline{L}d^n) - E(d^m d^n) = \epsilon_1 - \epsilon_L + mU_1 \\ \Delta_2 = E(d^m \underline{L}d^{n+1}) - E(d^m d^n) = \epsilon_2 - \epsilon_L + nU_2 \end{cases} \quad (4.7)$$

$$\begin{cases} T_1 = \langle d^{m+1}\underline{L}d^n | \hat{V}_{1-L} | d^m d^n \rangle \\ T_2 = \langle d^m d^{n+1}\underline{L} | \hat{V}_{2-L} | d^m d^n \rangle \end{cases} \quad (4.8)$$

nas quais $E(\xi)$ é a energia da configuração ξ , ϵ_i e ϵ_L são as energias dos estados d do metal e p dos oxigênios, e T_i são as integrais de transferência. Como dito anteriormente, apenas os orbitais do oxigênio com simetrias t_{2g} e e_g interagem com os orbitais do metal de transição. Essa interação é dada por T_π para a simetria t_{2g} e por T_σ para a simetria e_g , os quais são renormalizações das integrais de Slater-Koster $pd\pi$ e $pd\sigma$, respectivamente, que representam a sobreposição entre dois orbitais p e d através de ligações π ou σ [134]. As integrais de transferência são dadas por:

$$T_\sigma = \sqrt{3}pd\sigma \quad (4.9a)$$

$$T_\pi \approx -0,52T_\sigma \quad (4.9b)$$

Após a construção do Hamiltoniano \hat{H} em termos das configurações e parâmetros apresentados, o cálculo dos diferentes pesos espectrais é realizado em três passos. Primeiro, o Hamiltoniano é diagonalizado e o estado fundamental ψ_0 do sistema é obtido. Em seguida, a função de Green correspondente $G(\omega)$ é calculada via

$$G(\omega) = \left\langle \psi_0 \left| \hat{O}^\dagger \frac{1}{\omega - \hat{H} + i\Gamma/2} \hat{O} \right| \psi_0 \right\rangle, \quad (4.10)$$

na qual \hat{O} é um operador apropriado para cada técnica experimental. A espectroscopia de fotoemissão da banda de valência, por exemplo, é descrita pelo operador $\sum_{i\nu\sigma} (\hat{d}_{i\nu\sigma}^\dagger + \hat{p}_{\nu\sigma})$, que destrói elétrons d e p . Para a fotoemissão de nível interno, \hat{O} aniquila elétrons do

nível interno, como Fe 2*p* e Mo 3*p*. Na absorção de raios X no nível de O 1*s* temos a adição de um elétron nos estados desocupados de O 2*p*, então o operador deve criar um elétron nos orbitais *p*. O peso espectral correspondente $A(\omega)$ é obtido com

$$A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G(\omega), \quad (4.11)$$

O procedimento para os cálculos descritos aqui foram implementados e realizados usando as facilidades do pacote Quanta [143–145].

4.2 Cálculo de estrutura de bandas

4.2.1 Teoria do funcional da densidade

O Hamiltoniano eletrônico $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}$ contém o termo \hat{T} de energia cinética dos elétrons, a interação elétron-elétron \hat{V} e as interações elétron-núcleo \hat{V}_{ext} , que são tratadas como um potencial externo agindo sobre os elétrons. O interessante desse Hamiltoniano é que os operadores \hat{T} e \hat{V} são os mesmos para qualquer sistema de *N* elétrons. Qualquer informação específica do sistema, como quais núcleos, posições (estrutura cristalina), é dada apenas por \hat{V}_{ext} . Nesta aproximação, \hat{H} se torna muito mais simples, porém ainda difícil de ser resolvido. Uma nova abordagem surgiu a partir do desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), consolidada pelos teoremas de Hohenberg e Kohn [146]. Eles demonstraram que *qualquer* propriedade do estado fundamental de um sistema de muitas partículas interagentes pode ser obtida a partir da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. No entanto, não há como estabelecer funcionais exatos para problemas com mais de um elétron, o que tornava a DFT inviável.

Um ano depois, Kohn e Sham [147] propuseram substituir o problema original de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas independentes, mais fácil de ser resolvido [147]. Este sistema auxiliar dá lugar a equações de partículas não-interagentes que podem ser resolvidas. Toda a dificuldade dos muitos corpos é incorporada em um funcional de troca e correlação da densidade. Ao resolver as equações utilizando um procedimento auto-consistente, obtém-se a densidade do sistema. Apesar de não-interagentes, a densidade eletrônica do novo sistema de partículas é igual à densidade do sistema real, e então pode ser usada para extrair todas as informações sobre ele. A precisão é limitada apenas pelo tratamento dado ao funcional de troca e correlação. O funcional de energia do estado fundamental para o sistema auxiliar de Kohn-Sham é dado por

$$E_{KS}[n] = T[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (4.12)$$

sendo T a energia cinética e E_H é a contribuição de Hartree, que é o potencial eletrostático que surge da distribuição de cargas dos elétrons. A expressão acima pode ser interpretada

como o funcional de energia de um gás clássico de elétrons não-interagentes sob ação de dois potenciais externos: um devido aos núcleos e outro a efeitos de troca e correlação. Utilizando o método variacional, com a condição de normalização para as funções de onda, obtêm-se as equações de Kohn-Sham [147]:

$$(\hat{H}_{KS} - \epsilon_i)\phi_i = 0, \quad (4.13)$$

em que ϕ_i são as N funções de onda das N partículas não-interagentes, ϵ_i suas energias e \hat{H}_{KS} é o Hamiltoniano de Kohn-Sham, dado por

$$\hat{H}_{KS} = -\nabla_i^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} + V_{ext}. \quad (4.14)$$

As equações de Kohn-Sham são resolvidas a fim de encontrar o potencial de um modo auto-consistente, observando a convergência da energia total do sistema ou da densidade eletrônica, a qual é dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.15)$$

Essa densidade eletrônica resultante do sistema de partículas independentes leva à densidade e energia exata do sistema de N elétrons interagentes. Em posse dos teoremas de Hohenberg-Kohn, é possível determinar todas as propriedades desse sistema. Até agora, todo o procedimento é exato. O potencial de troca e correlação V_{xc} , entretanto, é complicado, pois corresponde a contribuições não-locais de correlação eletrônica. Este termo deve ser aproximado. Uma das aproximações mais usadas para V_{xc} é a Aproximação de Densidade Local (LDA), que consiste no potencial de troca e correlação em um ponto \vec{r}' depender apenas da densidade eletrônica neste mesmo ponto, tal que a energia de troca e correlação é

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (4.16)$$

na qual ϵ_{xc}^{LDA} é a densidade de energia de troca e correlação em \mathbf{r} , que é função da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. V_{xc} , por sua vez, é dado pela derivada funcional $\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$. Pode-se ir um passo a mais e supor que a contribuição para a energia de troca e correlação de cada ponto do material não depende apenas da densidade local, mas também da densidade eletrônica dos pontos vizinhos. Isso dá origem à aproximação do gradiente generalizado (GGA), que considera a densidade eletrônica e sua derivada primeira ao obter a energia de troca e correlação. Ao contrário da LDA, na qual a energia ϵ_{xc}^{LDA} é unicamente definida, não existe uma única função ϵ_{xc}^{GGA} que defina a GGA. Há várias formas propostas, como a PBE [148], PBEsol [149], entre outras. A expressão para o caso é

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (4.17)$$

Há também a possibilidade de adicionar potenciais dependentes do orbital em V_{xc} , a fim de tratar sistemas correlacionados de melhor forma. Isso dá lugar às aproximações LDA+U e GGA+U [150], onde U é a repulsão Coulombiana dentro de um orbital específico. Essa adição é dada por

$$E_{xc}^{+U} = E_{xc}^{LDA/GGA} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{1}{2} U N(N-1), \quad (4.18)$$

em que o segundo termo contabiliza a energia de correlação média no orbital em questão, e o terceiro termo corrige a contagem dupla dessa energia, pois parte dela já foi incluída em $E_{xc}^{LDA/GGA}$. A correção acima é, no geral, a mais apropriada para sistemas fortemente correlacionados [151]. Existem outras correções específicas para sistemas menos correlacionados [152], e aproximações de campo médio [153]. As aproximações LDA(+U) e GGA(+U) são as mais usadas, porém existem outras formas de se aproximar o funcional de troca e correlação. Uma delas inclui a derivada de segunda ordem da densidade eletrônica (meta-GGA). Outros funcionais, chamados de funcionais híbridos, tentam descrever a troca exatamente ao misturar contribuições de Hartree-Fock e GGA. Há uma busca por aproximações que descrevam cada vez melhor os sistemas. À medida que novos funcionais de troca e correlação são construídos, adiciona-se um variado número e tipo de novos ingredientes a ele, tornando-os cada vez mais complexos.

4.2.2 Programa WIEN2k

O programa utilizado para os cálculos de estrutura de bandas foi o WIEN2k [154, 155]. O pacote utiliza uma base híbrida de ondas planas e orbitais localizados (L)APW+lo para resolver as equações de Kohn-Sham. Esse método consiste numa mistura de funções de base dos tipos LAPW (ondas planas aumentadas linearizadas) [156] e APW+lo (ondas planas aumentadas + orbitais locais) [157]. Ambos são baseados no método APW, introduzido por Slater [158].

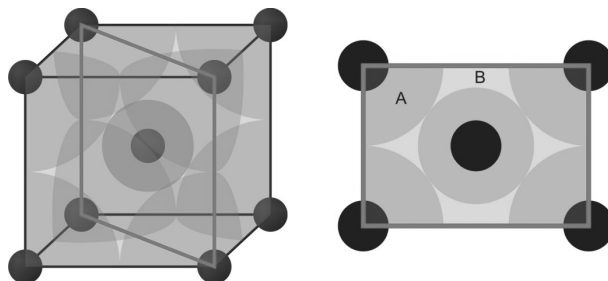


Figura 4.5 – Divisão da célula unitária em (A) esferas atômicas sem sobreposição e (B) região intersticial.

Todos os métodos que usam APW como base consistem em dividir a célula unitária do cristal em (A) esferas atômicas (as quais não se sobrepõem) centradas nos sítios dos átomos, e em (B) regiões intersticiais. Essa divisão pode ser vista na Figura 4.5. Na região interior às esferas atômicas, os elétrons se comportam mais como elétrons ligados,

e o potencial é expandido em uma combinação linear de funções de onda radiais e harmônicos esféricos. Nas regiões intersticiais, os elétrons estão mais longe da influência dos núcleos. Nessas regiões, o potencial é descrito por uma combinação de ondas planas. As funções de base APW+lo são utilizadas para estados cuja convergência é difícil, como estados d e f , além de átomos cujas esferas atômicas são pequenas. Para os outros átomos e orbitais, são utilizadas funções de base do tipo LAPW. Na fronteira entre as esferas atômicas e as regiões intersticiais, os valores do potencial expandido nas bases mencionadas devem ser iguais [159].

Parte II

Resultados

Capítulo 5

Estrutura eletrônica da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

5.1 Amostras e medidas

A amostra policristalina de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ foi sintetizada pelo grupo do Prof. Fernando D. Prado¹ usando o método convencional de reação química no estado sólido. Os reagentes Fe_2O_3 , SrCO_3 e MoO_3 foram repetidamente misturados e calcinados em atmosfera de ar a 950°C ao longo de 24 h. A calcinação decompõe termicamente o carbonato de estrôncio, liberando CO_2 e produzindo o óxido de estrôncio SrO . Em seguida, o pó resultante foi quimicamente reduzido em uma mistura de gases 1% H_2 - Ar a 1050°C por 1 h. O material resultante foi então moído e comprimido em forma de pastilhas, as quais foram sinterizadas em um alto vácuo de pressão na ordem de 2×10^{-5} mbar, numa temperatura de 1200°C , por um período de 12 h. A sinterização tem como base a difusão atômica, que ocorre mais rapidamente a altas temperaturas. O objetivo da sinterização é transformar o pó em uma pastilha sólida. No fim do processo, a pastilha é policristalina, ou seja, é formada por inúmeros grãos cristalinos, cada um com uma orientação do cristal bem definida. Os efeitos de condução entre esses domínios magnéticos são essenciais para a existência do fenômeno de magnetorresistência de tunelamento presente neste material. A amostra final tem forma cilíndrica, com aproximadamente 1 cm de diâmetro. Uma análise de difração de raios X confirmou a presença de uma única fase, e o refinamento Rietveld indicou uma estrutura tetragonal, de grupo espacial $I4/mmm$, com parâmetros de rede $a = 5,5761 \text{ \AA}$ e $c = 7,9078 \text{ \AA}$, o que está de acordo com resultados conhecidos [64, 85, 160]. Estes resultados serão usados posteriormente como dados de entrada do cálculo de estrutura de bandas. A intensidade relativa da reflexão (101) revelou uma estrutura altamente ordenada, com concentração de antissítios menor que 3% [87]. Um antissítio ocorre

¹ Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Av. Leandro N. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina; Centro Atômico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atômica, Av. Ezequiel Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina

quando um íon de ferro (molibdênio) se fixa em um sítio de molibdênio (ferro). Isso gera uma mudança na magnetização do material [86, 87]. A amostra foi guardada em um tubo de vidro cheio de argônio até o momento das medidas experimentais. Todos os procedimentos foram feitos em seguida da abertura, a fim de evitar efeitos de envelhecimento da amostra.

Todas as medidas de espectroscopia de raios X foram realizadas em linhas de luz do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM), em Campinas/SP. O espectro de fotoemissão de *survey*, tomado a 1840 eV na linha de luz SXS, apresenta todas as principais contribuições dos elementos da perovskita, sem evidência de impurezas. A escala de energia do monocromador de cristal duplo Si(111) foi calibrada usando as bordas de absorção de Si 1s e Mo $2p_{3/2}$. Os espectros de fotoemissão foram medidos com um analisador de energia de elétron SPECS Phoibos 150, utilizando o modo *total electron yield* (TEY) para detecção de todos os elétrons que são ejetados. A escala de energia foi calibrada usando o nível de Fermi de uma folha de ouro. Todos os espectros foram tomados a temperatura ambiente. Usando uma lixa de diamante, a amostra foi lixada para remover contaminações da superfície. Os espectros de absorção nos níveis de Fe $2p$ e O 1s foram medidos na linha de luz SGM. A resolução de energia a 530 eV foi da ordem de 0,5 eV. A pressão na câmara experimental durante os experimentos estava em torno de 10^{-9} mbar. O espectro de Fe $2p$ apresenta as estruturas principais de $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ advindas do efeito spin-órbita, mas também outras componentes referentes a efeitos de muitas partículas e de covalência que serão expostos nas seções seguintes. Enquanto isso, o espectro de absorção de O 1s apresenta ricas estruturas, as quais contém informação sobre o ambiente químico e geométrico em torno dos metais de transição. Por sua vez, os espectros de absorção no nível Mo $2p$, de fotoemissão dos níveis internos Fe $2p$, Mo $3p$, e de fotoemissão da banda de valência em diferentes energias de fóton, foram tomados na linha de luz SXS [161]. A resolução em energia a 2520 eV foi de aproximadamente 0,5 eV. A pressão base na câmara experimental era em torno de 10^{-9} mbar. Os espectros dos níveis internos Fe $2p$ e Mo $3p$ são divididos por efeito spin-órbita nas componentes $p_{3/2}$ e $p_{1/2}$. No caso do ferro, satélites de transferência de carga podem ser identificados além das estruturas principais. As fotoemissões com diferentes energias de fóton da banda de valência são tomadas pela larga banda de O $2p$ e apresentam sinal na energia de Fermi. Os espectros serão apresentados e interpretados nas seções a seguir.

5.2 Determinação das valências dos metais de transição

A caminhada para um entendimento mais completo da estrutura eletrônica do composto passa pelo conhecimento dos estados de valência de cada íon de metal de transição na perovskita dupla. Essa informação é crucial para entender o papel da covalência e de efeitos de muitos corpos em compostos como esse, que apresentam

metais de transição $3d$ e $4d$. A distribuição eletrônica do ferro $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, enquanto a do molibdênio é $[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$. Na aproximação iônica, cada íon de estrôncio doa dois elétrons e os oxigênios recebem doze elétrons no total. Isso significa que há um deficit de oito elétrons, os quais deverão ser doados pelos metais de transição. Nos compostos simples SrFeO_3 e SrMoO_3 , ambos os íons de Fe e Mo apresentam uma valência formal de +4. Os estados de oxidação mais estáveis para cada metal são Fe^{3+} ($3d^5$) e Mo^{6+} ($4d^0$), porém não é claro quais configurações esses íons adotarão quando formarem a perovskita dupla. Quando esses materiais são misturados para formar a perovskita dupla, a carga eletrônica entre os átomos constituintes é ajustada. As principais questões que surgem são: (a) quanta carga é transferida? (b) Quais íons agem como doadores nesse caso? (c) Qual a influência da covalência entre os metais e os oxigênios? Estas questões já foram estudadas usando técnicas experimentais e teóricas diferentes [78, 89, 90, 93], mas ainda não havia um consenso quanto ao estado de valência dos íons de Fe e Mo. Para o ferro foram reportados valores de valência como 2+ [102], co-existência de íons 2+/3+ [98, 100, 103, 162], e de valência 3+ [97, 104, 163]. No caso do molibdênio, os valores reportados variam entre 6+ [102], mistura de 6+/5+ [98, 100, 103, 162], e 5+ [97, 104, 163]. A presença de defeitos que induzem anti-sítios ou mesmo de fases secundárias podem causar essas diferenças [100, 110, 164, 165]. Mudanças na estequiometria do oxigênio ou efeitos de idade da amostra também podem estar contribuindo nas variações nas medidas [40, 166].

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X é uma ferramenta poderosa para estudar os estados de valência de metais de transição [45]. Os espectros de absorção nos níveis de Fe $2p$ e Mo $2p$ são dominados por fortes efeitos de multipletos, e a forma destes tem relação direta com o estado de valência do íon correspondente [48]. Por sua vez, a absorção em O $1s$ reflete, via hibridização, os estados dos metais na banda de condução. Os espectros de absorção nos níveis de Fe $2p$ e Mo $2p$ foram inicialmente calculados utilizando a aproximação iônica, descartando os efeitos de covalência com os oxigênios. O intuito era estabelecer uma noção inicial quanto a qual estado de valência deveria ser. Os cálculos para o ferro envolveram os estados Fe^{2+} a Fe^{6+} , e Mo^{6+} a Mo^{2+} para o molibdênio. Com a tripla comparação dos espectros experimentais e calculados, determinou-se que os metais de transição, numa primeira aproximação iônica, deveriam ter os estados de oxidação Fe^{3+} e Mo^{5+} . Os resultados referentes aos cálculos iônicos foram publicados [70] e foram tema de dissertação de Mestrado. Restava determinar a influência da covalência entre os metais de transição, já que cálculos iônicos

Tabela 5.1 – Parâmetros (em eV) utilizados para os cálculos de absorção de Fe $2p$ e Mo $2p$.

Parâmetro	Fe^{3+}	Mo^{5+}
U	7,5	2,6
Δ	3,0	6,1
T_σ	2,1	3,5
$10Dq$	1,3	3,1
F_{dd}^2	12,1	8,89
F_{dd}^4	7,54	5,92
F_{pd}^2	7,45	2,15
G_{pd}^1	5,57	1,78
G_{pd}^3	3,17	1,04
ζ_p	8,21	71,3
ζ_d	0,07	0,15

consideram apenas o canal iônico $d^n \rightarrow p^5 d^{n+1}$ da absorção. Posteriormente, cálculos incluindo a covalência com o oxigênio foram realizados de maneira parecida apenas para as valências Fe^{3+} e Mo^{5+} , e serão apresentados a seguir. Os parâmetros utilizados nos dois cálculos estão dispostos na Tabela 5.1, os quais seguem as tendências químicas para os metais em questão [167, 168] e são consistentes com os parâmetros usados em compostos relacionados [40, 47, 70].

O estado inicial do sistema foi expandido em termos do estado iônico d^n e de configurações de transferência de carga como $d^{n+1}\underline{L}$, onde \underline{L} denota um buraco na banda de O 2p. Configurações de transferência de carga semelhantes são usadas nos estados finais $p^5 d^{n+1}$. Os cálculos seguem a metodologia apresentada no Capítulo 4. Para cada caso, o Hamiltoniano é diagonalizado para se obter o estado fundamental. As integrais de Slater F^k e G^k foram reduzidas a 80% de seus valores originais a fim de levar em conta efeitos de blindagem intra-atômica. A seguir, a função de Green é calculada e diagonalizada, dando lugar à função espectral referente ao processo de absorção. Os espectros calculados são alargados com funções Gaussianas e Lorentzianas, a fim de simular a resolução experimental e para levar em conta o tempo finito de vida do buraco no nível interno [169]. Finalmente, os cálculos foram normalizados e o *background* integral do experimento foi somado a eles. A seguir serão apresentados os espectros de absorção de raios X nos níveis de Fe 2p e Mo 2p comparados aos cálculos de absorção supondo estados iniciais $3d^5$ para o ferro e $4d^1$ para o molibdênio [70].

5.2.1 Absorção de raios X nas bordas de Fe 2p e Mo 2p

A Figura 5.1 traz o espectro de absorção de raios X no nível de Fe 2p comparado ao cálculo de multipletos para o caso de Fe^{3+} . O espectro é dividido nas regiões de Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$ devido à interação spin-órbita. A parte de Fe $2p_{3/2}$ é composta por um ombro em torno de 711 eV, pelo pico principal em 712 eV, e por um conjunto de estruturas em torno de 716 eV. Por outro lado, a região de Fe $2p_{1/2}$ apresenta um dubleto, com picos em 724 e 726 eV. O espectro calculado reproduz todas as estruturas presentes no espectro experimental. O formato dos multipletos em outros estados de valência não explicam o espectro experimental e, além disso, as razões entre as intensidades das estruturas Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$ para outras valências apresentam desvios de até 20% [70].

O estado fundamental indicou uma ocupação média de 5,2 elétrons no nível de Fe 3d. A ocupação acima do valor na aproximação iônica indica a relevância da covalência no octaedro. Além disso, o cálculo indica que os íons de Fe estão em um estado de spin alto com $\langle \hat{S}_z \rangle = 2,37$. A contribuição covalente é relativamente baixa, já que os íons de ferro estão energeticamente estáveis no estado $S = 5/2$. As soluções de spin intermediário ou baixo apareceram 1,4 eV acima do estado fundamental.

A comparação entre o espectro de absorção de raios X no nível de Mo 2p e o

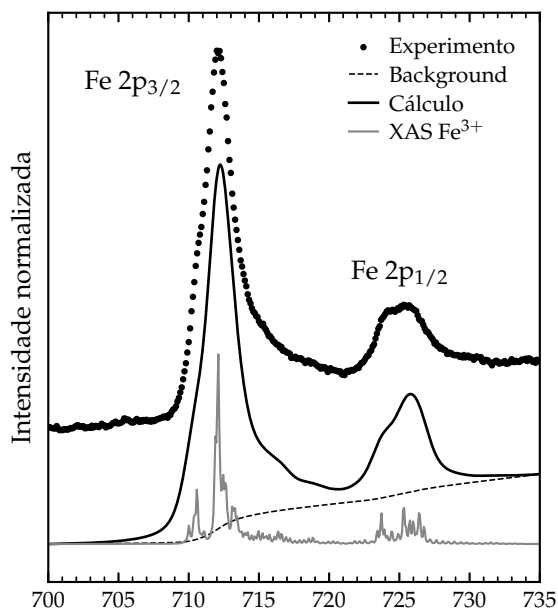


Figura 5.1 – Espectroscopia de absorção de raios X no nível de Fe $2p$.

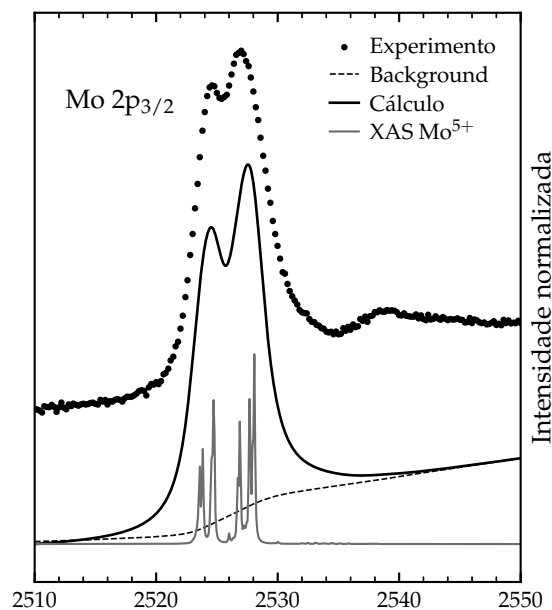


Figura 5.2 – Espectroscopia de absorção de raios X no nível de Mo $2p$.

cálculo de multipletos para Mo^{5+} está na Figura 5.2. O espectro é dividido por interação spin-órbita nas contribuições de $Mo\ 2p_{3/2}$ e $Mo\ 2p_{1/2}$. O pico principal é composto por um dubleto em 2525 e 2527 eV. O cálculo reproduz satisfatoriamente bem as duas estruturas presentes no espectro.

Os resultados indicaram que os íons de Mo estão em um estado altamente covalente, com 1,8 elétrons no nível $Mo\ 4d$. Isso evidencia a importância da interação $Mo\ 4d-O\ 2p$ no composto.

5.2.2 Absorção de raios X na borda de O $1s$

A Figura 5.3 compara o espectro de absorção no nível de O $1s$ com cálculos das contribuições de adição aos estados de oxigênio. Os cálculos covalentes são referentes aos metais de transição com valências Fe^{3+} e Mo^{5+} . O operador relevante da técnica é o operador de criação \hat{p}_i^+ , que cria um elétron no orbital i dos orbitais ligantes do oxigênio. Assim, obtemos as transições do tipo $d^{n+1}\underline{L} \rightarrow d^{n+1}$, $d^{n+2}\underline{L}^2 \rightarrow d^{n+2}\underline{L}$, etc.

O cálculo é feito para dois octaedros FeO_6 e MoO_6 separados. As contribuições de adição aos oxigênios no octaedro de cada metal estão apresentadas na Figura 5.3, com sua soma sendo comparada ao espectro experimental. As estruturas que surgem no espectro de absorção são referentes a hibridização dos oxigênios com os metais de transição, o que permite atribuir a origem de cada estrutura. A primeira característica do espectro é uma estrutura de dois picos próximos, em torno de 530 eV e 531 eV. O primeiro corresponde a estados misturados $Fe\ t_{2g\downarrow}-O\ 2p-Mo\ t_{2g\downarrow}$, os primeiros estados desocupados na estrutura eletrônica. Por sua vez, a segunda estrutura é referente a

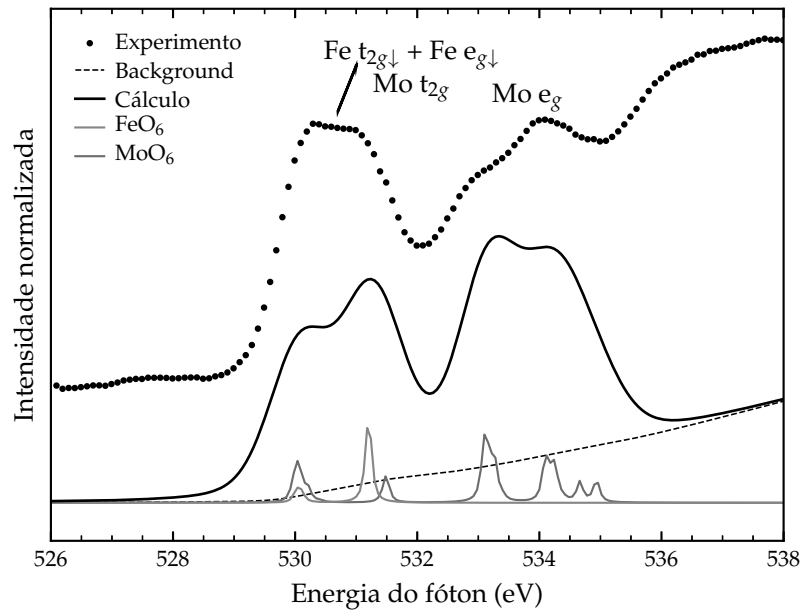


Figura 5.3 – Espectroscopia de absorção de raios X no nível de O 1s.

estados de Fe $e_{g\downarrow}$ e multipletos de Mo $t_{2g\uparrow}$. Finalmente, as estruturas em 533 eV e 534 eV são reproduzidas e atribuídas a multipletos de estados de Mo $e_{g\uparrow}$ e $e_{g\downarrow}$. Acima de 535 eV ficam os estados de Sr 4d misturados com O 2p, de acordo com cálculos de estrutura de bandas [78].

5.3 Modelo de cluster duplo

A estrutura eletrônica do composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ foi calculada usando o modelo de cluster duplo, composto por octaedros de FeO_6 e MoO_6 que compartilham um átomo de oxigênios. Aqui, o estado fundamental é reescrito em termos de todas as configurações de transferência de carga do tipo $3d^{5+n}\underline{L}^{n+m}4d^{l+m}$, partindo da aproximação iônica $3d^54d^1$. Transferências de carga entre os octaedros, como $3d^54d^1 \rightarrow 3d^44d^2$ e $3d^54d^1 \rightarrow 3d^64d^0$, são contempladas e alcançadas via transferência pelo oxigênio, como visto: $3d^54d^1 \rightarrow 3d^6\underline{L}4d^1 \rightarrow 3d^64d^0$.

Os desvios do centro de gravidade de cada configuração de transferência de carga são dados em termos dos multipletos $10Dq$, u , u' , j e a hibridização $p-p$. Os parâmetros principais e de multipletos usados no cálculo estão dispostos na Tabela 5.2. Os valores seguem as tendências químicas para os compostos e são consistentes com compostos relacionados [40, 47, 70]. Todos os resultados do modelo de cluster duplo

Tabela 5.2 – Parâmetros (em eV) usados no cálculo de cluster duplo.

Parâmetro	Fe^{3+}	Mo^{5+}
U	7,5	2,6
Δ	3,0	6,1
T_σ	2,1	3,9
$10Dq$	1,3	3,3
u	9,3	3,9
u'	7,7	2,7
j	0,8	0,6
$pp\sigma$ - $pp\pi$	1,0	1,0

apresentados aqui foram obtidos usando o mesmo conjunto de parâmetros.

O peso das diferentes configurações listados na Tabela 5.3 são as contribuições percentuais de cada configuração presentes no estado fundamental calculado. A contribuição dominante advém de estados tipo $3d^5\bar{L}4d^2$ e $3d^6\bar{L}4d^1$, seguidas pela configuração iônica $3d^54d^1$. A ocupação relativamente alta de configurações de transferência de carga indica o alto grau de covalência nos octaedros. O valor médio de ocupação dos orbitais de Fe $3d$ no estado fundamental é de 5,5 elétrons, enquanto a ocupação calculada para os níveis de Mo $4d$ foi de 1,6 elétrons. Estes valores são maiores do que os esperados para íons Fe^{3+} ($3d^5$) e Mo^{5+} ($4d^1$), o que assinala a importância das hibridizações Fe $3d$ –O $2p$ e Mo $4d$ –O $2p$. A relevância da hibridização também se manifesta com a também alta ocupação da configuração com dupla transferência de carga $3d^6\bar{L}^24d^2$.

A porcentagem relativamente alta da configuração $3d^64d^0$ indica a importância das flutuações de carga Mo–O–Fe. Parte da maior ocupação dos orbitais de Fe $3d$ advém dessa configuração, que representa 0,4 elétron transferido dos orbitais de Mo $4d$ para os de Fe $3d$. Essa configuração não é atingida por um processo direto $3d^54d^1 \rightarrow 3d^64d^0$, no entanto é possível via o processo indireto $3d^54d^1 \rightarrow 3d^6\bar{L}4d^1 \rightarrow 3d^64d^0$. Por outro lado, a transferência de carga inversa Fe–O–Mo $3d^44d^2$ apresenta um peso relativamente baixo. Essa flutuação de carga é suprimida pela estabilidade dos elétrons $3d^5$ do ferro devido à interação intra-atômica j no sítio Fe $3d$. A transferência $3d^54d^1 \rightarrow 3d^64d^0$ é relativa ao elétron minoritário de Mo $t_{2g\downarrow}$, enquanto a transição $3d^54d^1 \rightarrow 3d^44d^2$ envolve elétrons majoritários de Fe $t_{2g\uparrow}$. O comportamento contrário em relação aos spins destas transferências está de acordo com o caráter meio-metálico do composto.

Tabela 5.3 – Peso das diferentes configurações no estado fundamental calculado.

Config.	Peso
$3d^5\bar{L}4d^2$	20,9%
$3d^6\bar{L}4d^1$	20,0%
$3d^54d^1$	19,6%
$3d^6\bar{L}^24d^2$	15,2%
$3d^5\bar{L}^24d^3$	7,7%
$3d^64d^0$	7,3%
$3d^6\bar{L}^34d^3$	4,8%
$3d^5\bar{L}^34d^4$	1,3%
$3d^7\bar{L}^24d^1$	1,2%
$3d^7\bar{L}^34d^2$	0,7%
$3d^6\bar{L}^44d^4$	0,7%
$3d^7\bar{L}4d^0$	0,5%
$3d^44d^2$	0,1%

5.4 Peso espectral

O peso espectral $A(\omega)$ calculado para o modelo de cluster é mostrado na Figura 5.4. A linha tracejada denota a energia de Fermi. As contribuições estão separadas em spin majoritário e minoritário. A contribuição dos estados não-ligantes de oxigênio, que não é inclusa no modelo, foi calculada a partir de combinação linear de orbitais atômicos e somada ao peso espectral dos estados O $2p$ ligantes. O peso espectral total mostra um gap de energia no canal majoritário, enquanto no minoritário as contribuições cruzam o nível de Fermi. Isso indica o caráter meio-metálico do composto, conduzindo apenas

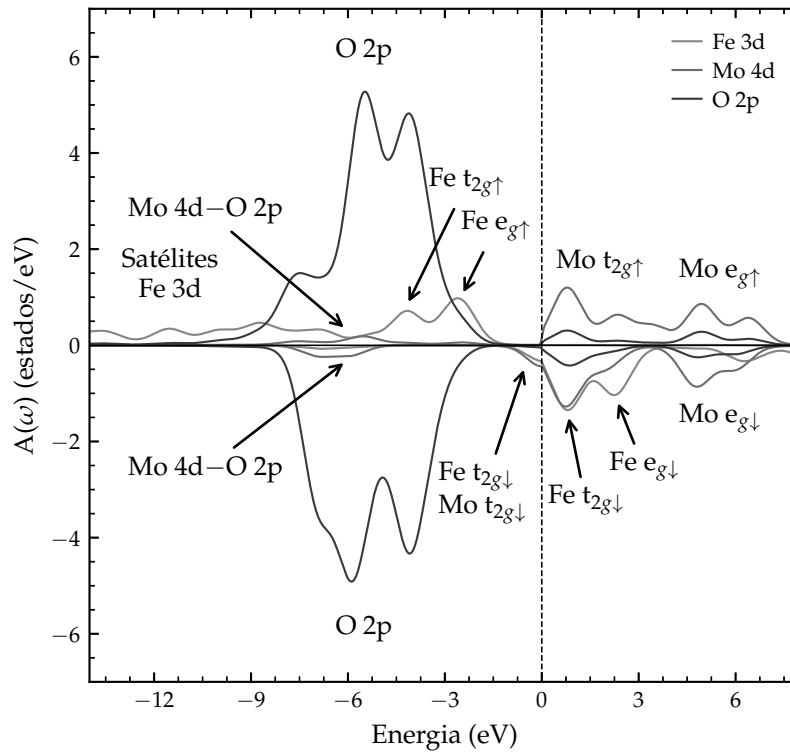


Figura 5.4 – Peso espectral do cálculo de modelo de cluster duplo.

por um spin.

A interação de troca intra-atômica é alta no ferro, o que separa fortemente as bandas de spin majoritário e minoritário. Estados de Fe 3d de spin majoritário são encontrados por toda a parte ocupada do peso espectral, enquanto a contribuição minoritária não existe, a menos de uma estrutura próxima do nível de Fermi, em $-0,3$ eV. As estruturas em torno de $-4,5$ eV e -3 eV correspondem aos estados de Fe $t_{2g}\uparrow$ e $e_g\uparrow$, respectivamente. Em energias mais baixas surgem diversas contribuições de transferência de carga, que se estendem até o fundo da banda de valência. Sua presença é proveniente do alto grau de correlação nos estados 3d de ferro. Na parte ocupada, os estados de Fe $t_{2g}\downarrow$ e $e_g\downarrow$ aparecem em $0,5$ eV e $2,0$ eV, respectivamente. A contribuição próxima do nível de Fermi indica algum grau de ocupação nos orbitais de Fe $t_{2g}\downarrow$.

A parte ocupada do peso espectral de Mo 4d aparece numa região mais limitada, entre 0 e -8 eV. Uma contribuição análoga ao caso anterior surge na proximidade do nível de Fermi. O restante do peso espectral ocupado se estende até por volta de -8 eV. Na parte desocupada, estados de Mo $t_{2g}\uparrow$ e $t_{2g}\downarrow$ aparecem logo acima da energia de Fermi, entre 0 e $4,0$ eV, divididos por meio da forte hibridização com os estados de oxigênio, e pelos multipletos nos estados do metal. Por sua vez, as contribuições de Mo $e_g\uparrow$ e $e_g\downarrow$ surgem entre $4,5$ e $6,0$ eV, também separada em diversos picos. Nesse caso, como a interação de troca intra-atômica é relativamente baixa, não há uma separação relevante entre os spins majoritário e minoritário.

Os estados de oxigênio estão praticamente todos ocupados. A partir do valor médio da ocupação dos metais de transição, sabe-se que os estados ligantes de oxigênio têm por volta de 9,2 elétrons. A parte ligante ocupada calculada no modelo de cluster aparece entre $-5,0$ e $-8,0$ eV, enquanto a contribuição dos estados não-ligantes está centrada em $-5,0$ eV. A parte desocupada de O $2p$ tem estruturas localizadas em torno de $1,0$ e $5,0$ eV.

As partes ocupadas próximas ao nível de Fermi correspondem a uma mistura de estados de Fe $t_{2g\downarrow}$ –O $2p$ –Mo $t_{2g\downarrow}$. Essa transferência de carga entre os dois octaedros dá origem à condutividade no spin minoritário do composto. Observa-se também o alto grau de covalência Fe $3d$ –O $2p$ e Mo $4d$ –O $2p$, com estados de oxigênio misturados aos de metais de transição em torno de $-7,0$ eV, assim como na parte ocupada do peso espectral. Os satélites de transferência de carga de Fe $3d$ em energias mais baixas só puderam ser obtidos pelo modelo incluir efeitos de muitas partículas.

5.5 Fotoemissão do nível interno Fe $2p$

A Figura 5.5 apresenta o espectro de fotoemissão de Fe $2p$ tomado a 1840 eV. O nível interno é separado pelos efeitos da interação spin-órbita nas contribuições de Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$ em torno de 711 e 724 eV, respectivamente. Satélites de transferência de carga acompanham os picos principais, próximos de 718 e 731 eV.

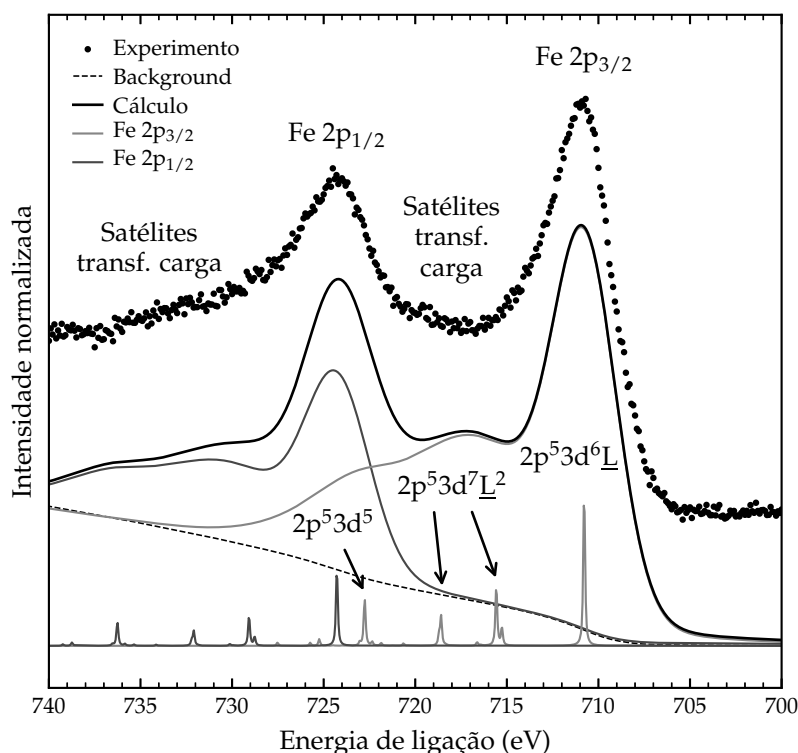


Figura 5.5 – Fotoemissão do nível interno Fe $2p$ comparado com o cálculo de cluster duplo.

O painel inferior mostra o peso espectral calculado, o qual é comparado ao espectro de fotoemissão. As contribuições foram convolucionadas com perfis gaussianos e lorentzianos devido à resolução experimental e ao tempo de vida do buraco [169]. O peso espectral calculado reproduz satisfatoriamente o espectro experimental. Os picos principais advêm de estados $2p^5 3d^6 \underline{L}$ bem blindados, enquanto a estrutura referente aos satélites é composta principalmente por uma mistura de configurações do tipo $2p^5 3d^5$ e $2p^5 3d^7 \underline{L}^2$. Essas configurações de transferência de carga presentes no espectro de nível interno se manifestam devido a efeitos de muitos corpos, o que reflete a natureza altamente correlacionada ($U > T_\sigma$) do íon Fe^{3+} ($3d^5$) na dupla perovskita. As posições de energia das estruturas e suas intensidades relativas são sensíveis a pequenas mudanças de U , Δ e T_σ .

5.6 Fotoemissão do nível interno Mo $3p$

A seguir, o espectro de fotoemissão de Mo $3p$ é exibido na Figura 5.6. O pico principal é dividido por efeito spin-órbita, com contribuições de Mo $3p_{3/2}$ em torno de 399 eV e de Mo $3p_{1/2}$ por volta de 418 eV. Diferentemente do caso anterior, o espectro não exhibe estruturas de transferência de carga. No entanto, há uma superposição acidental com o decaimento Auger Sr LMM em 430 eV. O *background* integral do experimento foi adicionado ao cálculo.

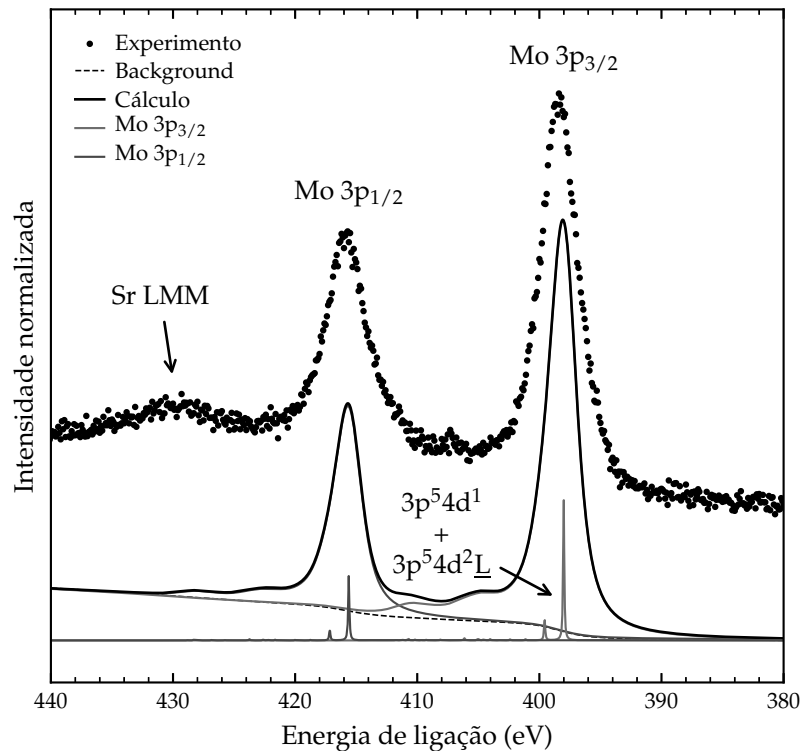


Figura 5.6 – Fotoemissão do nível interno Mo $3p$ comparado com o cálculo de cluster duplo.

O resultado do cálculo reproduz com sucesso as estruturas do espectro experimental. A estrutura principal em 399 eV advém de estados finais $2p^5 4d^1$, enquanto a contribuição menor em 400 eV tem caráter $2p^5 4d^2 \underline{L}$. Nesse caso, a contribuição relativamente pequena deste satélite é atribuída ao caráter menos correlacionado ($U < T_\sigma$) do íon de Mo^{5+} ($4d^1$). O cálculo mostrou-se pouco sensível a variações dos parâmetros do modelo.

5.7 Fotoemissão da banda de valência

O espectro de fotoemissão da banda de valência tomado a 1840 eV está no painel superior da Figura 5.7. A linha vertical tracejada indica a energia de Fermi E_F . O espectro é composto por seis regiões principais, nomeadas de A a F. A Figura 5.7 também traz a comparação entre o espectro experimental e o peso espectral calculado. As contribuições individuais para o peso espectral de Fe 3d, Mo 4d e O 2p estão no painel inferior. Os pesos espectrais foram convolucionados com funções Gaussianas para levar em conta a resolução experimental, e então multiplicados pelas seções de choque de fotoionização apropriadas para a energia de fóton usada. O *background* integral do experimento foi somado ao cálculo, resultando na linha sólida.

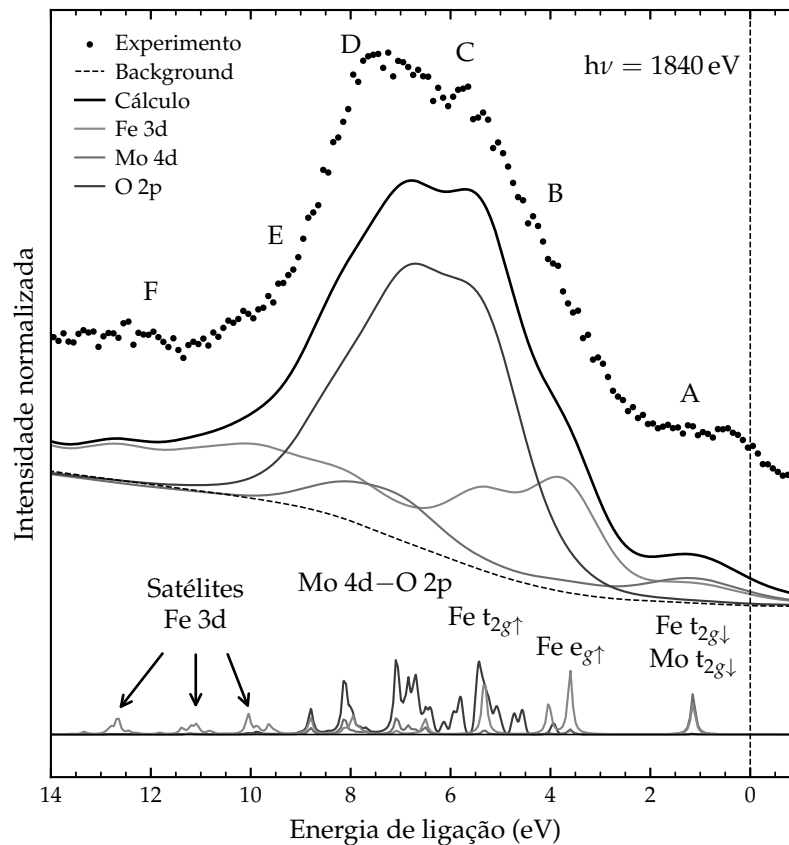


Figura 5.7 – Fotoemissão da banda de valência de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

O peso espectral calculado está em bom acordo com os dados de fotoemissão de banda de valência. A estrutura A, por volta de 1,0 eV, é atribuída a estados $\text{Fe } t_{2g\downarrow}$ – $\text{O } 2p$ – $\text{Mo } t_{2g\downarrow}$, os quais estão relacionados com as flutuações não-locais de carga que dão lugar ao comportamento condutor de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Além disso, contribuem apenas para o canal minoritário de spin, indicando o caráter meio-metálico do composto. Os estados de $\text{Fe } 3d$ são divididos pelo campo cristalino nas sub-bandas $\text{Fe } t_{2g}$ e $\text{Fe } e_g$ e aparecem em 5,5 e 4,0 eV, respectivamente. Os estados não-ligantes de $\text{O } 2p$ correspondem aos estados que não hibridizam com os níveis de $\text{Fe } 3d$ e $\text{Mo } 4d$, e aparecem entre 4,0 e 8,0 eV. A estrutura B do espectro é formada por estados de $\text{Fe } e_{g\uparrow}$, enquanto a estrutura C vem de estados de $\text{Fe } t_{2g\uparrow}$ e de $\text{O } 2p$ não-ligantes. Por outro lado, a parte ligante da banda $\text{O } 2p$ que hibridiza com os estados d dos metais de transição surgem de 6,0 a 10,0 eV, e dão lugar à parte D do espectro. Os satélites de transferência de carga tem suas origens majoritariamente dos estados de $\text{Fe } 3d$ e aparecem acima de 9,0 eV, originando as regiões E e F. As hibridizações $\text{Fe } 3d$ – $\text{O } 2p$ e $\text{Mo } 4d$ – $\text{O } 2p$ são cruciais para a descrição do espectro de fotoemissão da banda de valência. Além delas, a correlação eletrônica, descrita no âmbito de muitas partículas, é essencial para explicar os satélites de transferência de carga no fundo da banda de valência.

O peso espectral de $\text{Mo } 4d$ apresenta maiores contribuições em 1,0 eV e em torno de 8,0 eV. A transição próxima da energia de Fermi tem origem na mistura de estados $\text{Fe } t_{2g\downarrow}$ – $\text{O } 2p$ – $\text{Mo } t_{2g\downarrow}$, enquanto a outra é relacionada à hibridização entre $\text{Mo } 4d$ e $\text{O } 2p$. As posições de energia e intensidades relativas destas contribuições estão de acordo com os resultados de fotoemissão ressonante que serão apresentados a seguir.

5.8 Fotoemissão ressonante da banda de valência

5.8.1 Cálculo de estrutura de bandas

O cálculo de estrutura de bandas da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ foi realizado com o método (L)APW+lo, usando o potencial de troca e correlação GGA [148]. Os dados de entrada para o cálculo são o grupo espacial, parâmetros de rede e as posições dos átomos dentro da cela unitária. A estrutura cristalina da amostra é tetragonal com grupo de espaço $I4/mmm$ e parâmetros de rede $a = 5,5761 \text{ \AA}$ e $c = 7,9078 \text{ \AA}$. As posições atômicas utilizadas estão na Tabela 5.4. Os dados de entrada apresentados aqui concordam com outros apresentados na literatura [64, 77, 85, 160]. Para o cálculo GGA uma repulsão efetiva $U_{\text{eff}} = U - J$ [151] foi considerada no orbital de $\text{Fe } 3d$, a qual foi fixada em 2,0 eV. O valor utilizado está de acordo com comparações de fotoemissão com cálculos de estrutura de bandas [78]. Os orbitais considerados como orbitais de valência foram: $\text{Sr } 5s, 5p, 4d, 4f$; $\text{Fe } 4s, 4p, 3d$; $\text{Mo } 5s, 5p, 4d$; $\text{O } 2s, 2p, 3d$. A auto consistência foi atingida com um critério de convergência para energia total de 10^{-6} eV. A densidade de

A porção majoritária da densidade de estados apresenta um gap de energia de 1,4 eV, enquanto a contribuição minoritária é contínua no nível de Fermi, indicativo de um estado fundamental meio-metálico com spin inteiro, como visto anteriormente. As bandas $\text{Fe } t_{2g\uparrow}$ e $\text{Fe } e_{g\uparrow}$ estão completamente ocupadas abaixo da energia de Fermi. Por outro lado, a banda minoritária $\text{Fe } e_{g\downarrow}$ e as majoritárias $\text{Mo } t_{2g\uparrow}$ e $\text{Mo } e_{g\uparrow}$ se encontram vazias. As bandas de $\text{Fe+Mo } t_{2g\downarrow}$ aparecem misturadas com estados de $\text{O } 2p$ cruzando a energia de Fermi.

O desdobramento do campo cristalino entre as bandas t_{2g} e e_g é menor no caso do ferro, em torno de 1,5 eV, do que no molibdênio, que está em torno de 4,0 eV. O contrário acontece em relação ao efeito devido à troca intra-atômica. No caso do ferro, a separação entre as bandas majoritária e minoritária acaba em torno de 4,0 eV, enquanto que para o molibdênio é menor, em torno de 0,4 eV. Os orbitais de $\text{Fe } 3d$ apresentam menor extensão espacial em relação aos orbitais de $\text{Mo } 4d$, então tem uma interação diminuída com o campo dos oxigênios, o que se traduz em uma queda no valor de $10Dq$. Entretanto, a alta ocupação dos orbitais de $\text{Fe } 3d$ aliada à extensão espacial resulta em um efeito intra-atômico de troca significativamente maior que nos orbitais de $\text{Mo } 4d$.

A banda $\text{O } 2p$ aparece principalmente entre -8,0 e -2,0 eV. Estados ocupados de $\text{O } 2p$ também aparecem misturados com $\text{Fe } 3d$ ao longo dessa faixa de energia, e com $\text{Mo } 4d$ tanto em torno de -7 eV, quanto na energia de Fermi. As misturas refletem efeitos de covalência $\text{Fe } 3d\text{--O } 2p$ e $\text{Mo } 4d\text{--O } 2p$ relativamente altos. O mesmo acontece para os estados desocupados. Devido à alta hibridização com os estados dos metais de transição, medidas como espectroscopia de absorção no nível de $\text{O } 1s$ trazem informações importantíssimas sobre a geometria em torno dos íons. Além disso, o espectro pode ser comparado relativamente bem com a densidade de estados desocupada de $\text{O } 2p$.

O momento magnético calculado é de 4,0 μ_B por celda unitária: 3,87 μ_B provém do ferro, -0,33 μ_B do molibdênio e 0,08 μ_B por átomo de oxigênio. Os cátions de estrôncio permanecem praticamente não-magnéticos. Esse arranjo corresponde a um ordenamento ferrimagnético. Além disso, a contagem de elétrons indica 5,6 elétrons na porção ocupada de $\text{Fe } 3d$ e 2,1 elétrons no caso de $\text{Mo } 4d$. Esses valores apresentam uma boa concordância com estimativas teóricas e experimentais, que indicam uma ocupação entre 5,2 e 5,6 para o $\text{Fe } 3d$, e 1,4-2,2 para o $\text{Mo } 4d$ [89].

O cálculo de estrutura de bandas prevê vários aspectos da estrutura eletrônica da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, como a presença e importância dos efeitos de covalência no material. Além disso, indica o caráter meio-metálico.

5.8.2 Dependência da fotoemissão com a energia do fóton

Alguns espectros de fotoemissão da banda de valência da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ são apresentados na Figura 5.9. As medidas feitas com fótons de 120 e 64,5 eV foram adaptadas de Saitoh *et al.* [78].

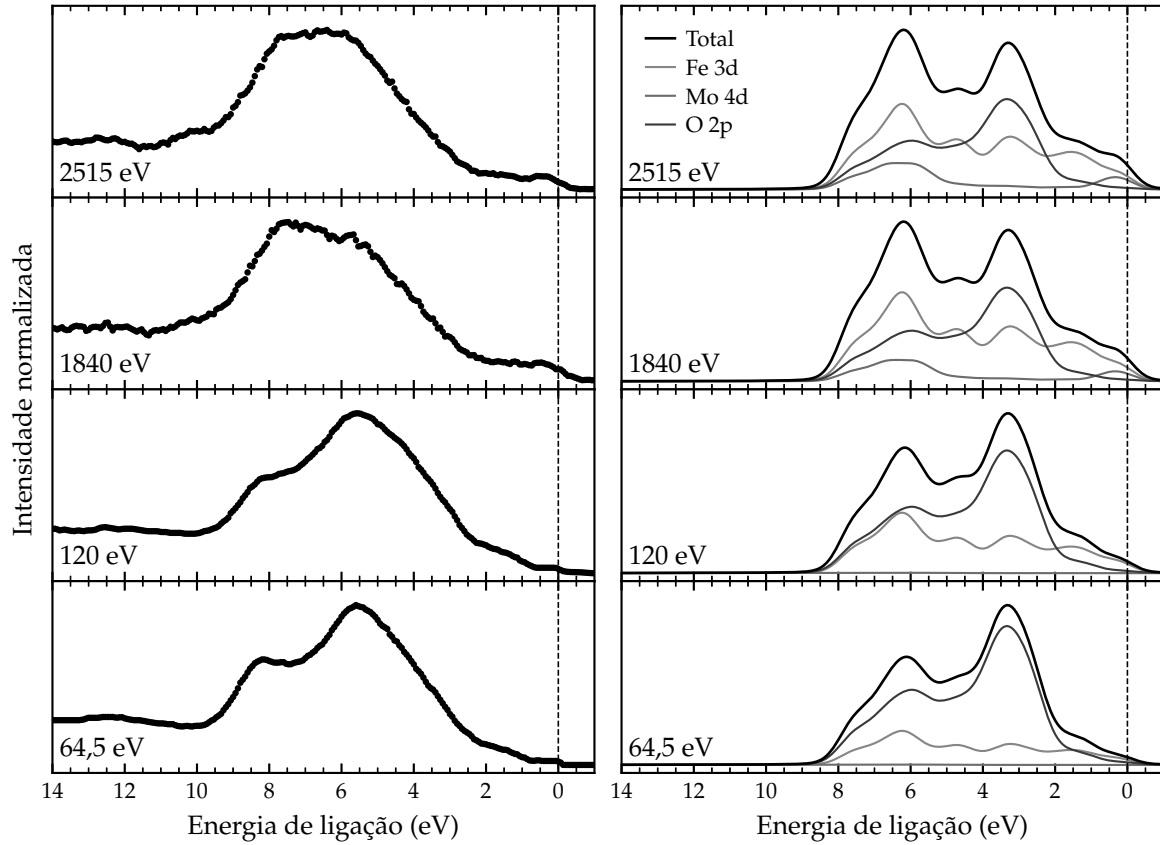


Figura 5.9 – Fotoemissão da banda de valência usando diferentes energias de fóton. As medidas feitas com fótons de 120 e 64,5 eV foram adaptadas de Saitoh *et al.* [78].

Como visto, a estrutura em 8 eV é atribuída principalmente a estados $\text{Mo } 4d\text{--O } 2p$ e $\text{Fe } 3d\text{--O } 2p$. Enquanto isso, estados $\text{Fe } 3d\text{--O } 2p$ e os $\text{O } 2p$ não-ligantes surgem em 6 eV. Finalmente, a intensidade próxima ao nível de Fermi está relacionada com uma mistura $\text{Mo } t_{2g\downarrow}\text{--O } 2p\text{--Fe } t_{2g\downarrow}$.

As intensidades relativas entre as estruturas do espectro alteram significativamente com a energia do fóton utilizada no experimento. O efeito mais dramático é o decréscimo da parte não-ligante dos oxigênios a energias mais altas. Há também outras mudanças, como um aumento na intensidade próxima ao nível de Fermi com o aumento da energia do fóton. Uma dependência parecida já foi reportada em espectros de VO_2 [170] e LaVO_3 [136].

A Figura 5.9 mostra os cálculos de fotoemissão da banda de valência em função da energia do fóton. Os espectros são a soma das contribuições parciais de $\text{Fe } 3d$, $\text{Mo } 4d$ e $\text{O } 2p$. A contribuição de $\text{Sr } 4d$ na banda de valência é pequena e não foi considerada.

As partes de cada elemento foram pesadas de acordo com as seções de choque de fotoionização para cada energia de fóton empregada. Os valores das seções de choque para altas energias foram obtidas por meio da interpolação de valores conhecidos [125]. Os espectros calculados estão de acordo com os resultados experimentais. As atribuições feitas acima quanto aos espectros experimentais são confirmadas pelos cálculos de estrutura de bandas. Além disso, como visto, a estrutura próxima do nível de Fermi cresce com o aumento da energia de fóton, o que está relacionado com o aumento da seção de choque para os elétrons de $\text{Mo } 4d$. A mudança nas intensidades relativas das outras estruturas também são reproduzidas com a mudança das seções de choque.

5.8.3 Contribuição ressonante na banda de valência

A Figura 5.10 apresenta o espectro de fotoemissão de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ tomado a 2515 eV, fora da ressonância, e a 2527 eV, na ressonância. O gráfico inserido no painel esquerdo apresenta a absorção de raios X no nível de $\text{Mo } 2p_{3/2}$, indicando as energias de fóton utilizadas no experimento. Relembrando, a fotoemissão fora da ressonância corresponde ao processo direto de fotoemissão, ou seja, $2p^6 4d^1 + h\nu \rightarrow 2p^6 4d^0 + e^-$. Por outro lado, o espectro feito na ressonância contribui também com o canal de decaimento Auger $2p^6 4d^1 + h\nu \rightarrow 2p^5 4d^2 \rightarrow 2p^6 4d^0 + e^-$. A interferência entre os dois processos causa diferenças nos espectros. Ao escolher energias de fóton imediatamente abaixo da borda de absorção e na borda de absorção, a variação de energia será da ordem de alguns poucos eV, o que não afeta fortemente as seções de choque de fotoionização dos elementos. Portanto, as diferenças estão diretamente relacionadas com os estados de $\text{Mo } 4d$ na banda de valência [128–130].

A diferença entre os espectros na ressonância e fora dela também pode ser vista na Figura 5.10. Esta diferença está diretamente relacionada às contribuições de $\text{Mo } 4d$

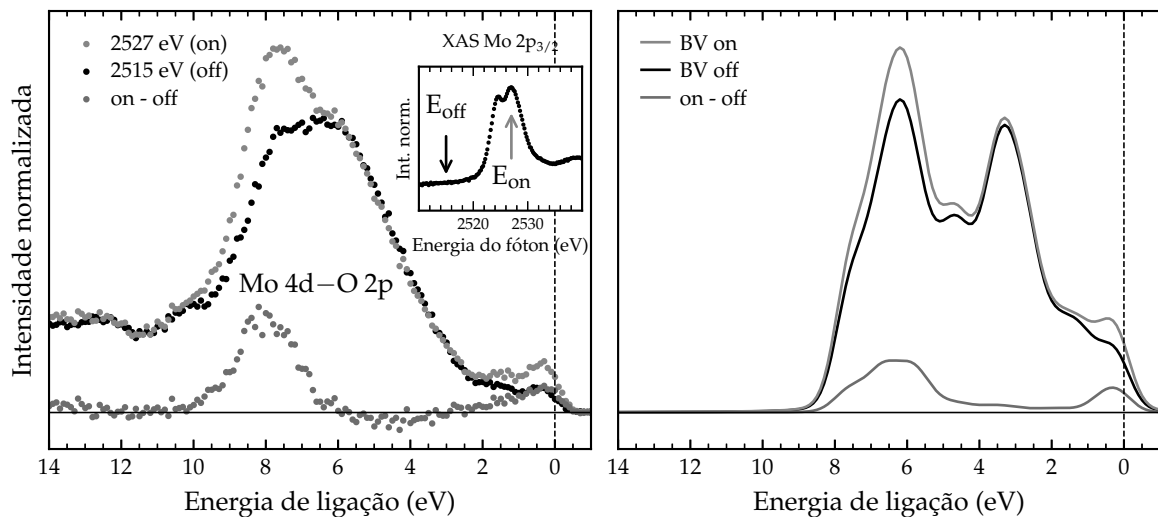


Figura 5.10 – Comparação entre a fotoemissão ressonante e cálculo de estrutura de bandas.

na banda de valência, as quais aparecem imediatamente abaixo da energia de Fermi, por volta de 0,5 eV, e em torno de 8,0 eV.

O painel da direita da Figura 5.10 apresenta o cálculo da fotoemissão ressonante. A curva referente ao cálculo fora da ressonância corresponde à densidade de estados do cálculo de estrutura de bandas. As densidades parciais de estados foram pesadas pelas seções de choque de cada elemento e somadas. A contribuição de interferência dos estados finais na fotoemissão ressonante foram calculadas usando a expressão,

$$I(\hbar\omega) \propto \left| \langle \epsilon | \mathbf{r} | d \rangle + \sum_a \frac{\langle p | \epsilon | (e^2/\mathbf{r}) | dd \rangle \langle d | \mathbf{r} | p \rangle}{\hbar\omega - E_p + i\Gamma_a} \right|^2 \quad (5.1)$$

e os elementos de matriz usados estão indicados na Tabela 5.5. Na prática, calculou-se o aumento relativo entre as intensidade da fotoemissão fora e na ressonância, que correspondem ao aumento relativo dos estados de Mo 4*d*. Assim, a densidade parcial de estados de Mo 4*d* foi aumentada na mesma proporção e somada ao restante das contribuições, resultando no cálculo da fotoemissão na ressonância. As partes de Fe 3*d* e O 2*p* permanecem iguais. A diferença entre os cálculos fora e na ressonância, em verde,

Tabela 5.5 – Parâmetros usados no cálculo do espectro de fotoemissão ressonante.

$\langle \epsilon f \mathbf{r} 4d \rangle$	$-0,0309 \text{ a}_0 / \text{eV}^{1/2}$
$\langle 4d \mathbf{r} 2p \rangle$	$-0,0397 \text{ a}_0$
$R^1(2p, \epsilon f; 4d, 4d)$	$0,0312 \text{ eV}$
$R^3(2p, \epsilon f; 4d, 4d)$	$0,0195 \text{ eV}$

apresenta um acordo relativamente bom com a diferença obtida no experimento. O aumento na intensidade próximo à energia de Fermi, por volta de 0,5 eV, está relacionado com a banda de Mo 4*d*. Segundo a densidade de estados, corresponde a uma mistura Mo $t_{2g\downarrow}$ –O 2*p*–Fe $t_{2g\downarrow}$. Enquanto isso, a contribuição em 8,0 eV é assinalada como estados Mo 4*d* misturados com a banda O 2*p*. Esse aumento é relativamente alto e indica que a covalência Mo 4*d*–O 2*p* é forte e relevante no composto.

5.9 Condutividade óptica

5.9.1 Cálculo de estrutura de bandas

A condutividade óptica da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ é apresentada no painel superior da Figura 5.11, em pontilhado. As medidas foram retiradas de Noh *et al.* [171], onde os autores mediram a refletividade $R(\omega)$ e, usando a transformada de Kramers–Kronig, obtiveram a condutividade óptica $\sigma(\omega)$. Cinco partes das medidas foram identificadas, de A' a E'. Em A', a contribuição de Drude aparece em $\omega = 0$,

acompanhada da estrutura em B'. Os picos C', D' e E', todos acima de 3 eV, apresentam intensidades relativamente altas, o que sugere que advêm de transições de O 2p para os estados Fe 3d e Mo 4d dos metais de transição [77, 171].

A comparação foi feita com o cálculo de estrutura de bandas. Utilizando uma grade mais fina ($20 \times 20 \times 20$) de pontos- \mathbf{k} , foi obtida a função dielétrica $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, a qual descreve a resposta óptica do material em função da energia do fóton. A parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ está relacionada com o comportamento de absorção, e tem relação direta com as transições na estrutura eletrônica do composto,

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|r|j \rangle|^2 f_i(1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (5.2)$$

onde i e j são os estados inicial e final, f_i é a distribuição de Fermi para o estado i , e E_i sua energia. De posse da parte imaginária de $\epsilon(\omega)$, a condutividade óptica é dada por

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im } \epsilon(\omega). \quad (5.3)$$

Há duas contribuições para as transições ópticas: intrabanda e interbandas. Devido ao caráter meio-metálico do composto, a contribuição dominante a baixas energias vem de transições intrabanda, descritas pelo modelo de Drude,

$$\text{Im } \epsilon^{\text{intra}} = \frac{\Gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (5.4)$$

no qual Γ é um alargamento devido ao tempo de relaxação do material e ω_p é a frequência de plasma. A frequência de plasma calculada para o $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ foi $\hbar\omega = 2,98$ eV. A contribuição interbandas, por sua vez, é dada pelas transições monitoradas pelas regras de seleção dipolares.

O resultado dos cálculos de condutividade óptica $\sigma(\omega)$ está nos painéis central e inferior da Figura 5.11. No painel central, a linha sólida é a soma das contribuições intra e interbandas, enquanto no painel inferior são mostradas as condutividades ópticas para cada canal de spin. O acordo entre o cálculo e o experimento é bom. A contribuição intrabanda de Drude diverge para energias baixas, igualando-se ao comportamento experimental em A. A parte em B não é bem descrita em intensidade, porém está presente em torno de 0,5 eV. As estruturas de alta intensidade C, D e E são descritas pelo cálculo, com alguma discrepância para energias acima de 7,0 eV. No painel inferior, observa-se que a condutividade óptica no canal de spin majoritário apresenta um gap, enquanto no outro a contribuição de Drude domina a baixas energias, evidenciando o caráter meio-metálico do composto.

A Figura 5.12 apresenta a densidade de estados separada por spin para a perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. O painel superior apresenta os estados ocupados dos

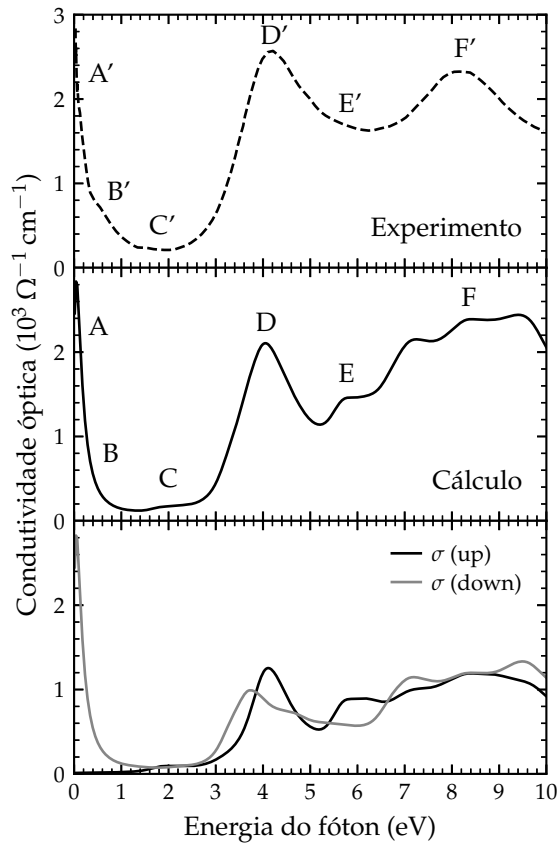


Figura 5.11 – Condutividade óptica de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (retirada de Noh *et al.* [171]) comparada com o resultado do cálculo de estrutura de bandas.

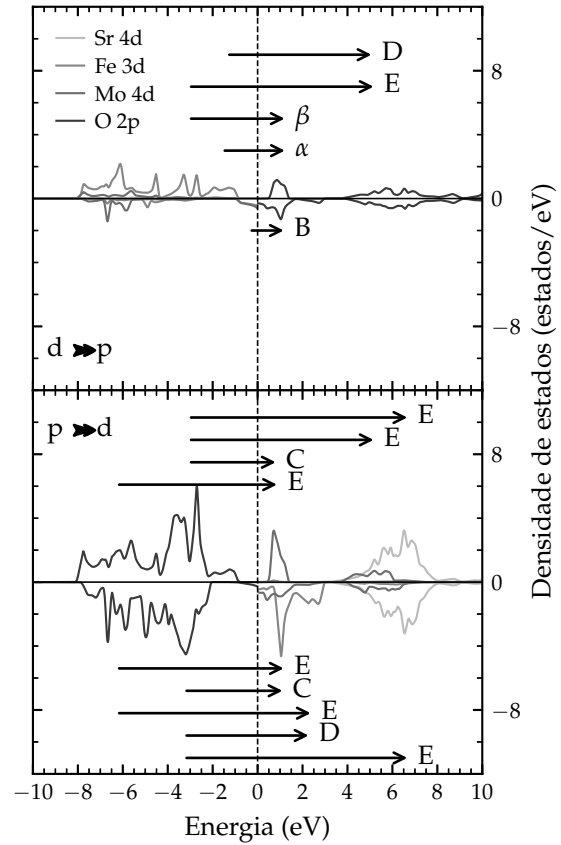


Figura 5.12 – Densidade de estados e transições ópticas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

metais de transição e desocupados dos oxigênios, enquanto a parte inferior mostra o inverso. A contribuição de Sr 4d também é mostrada. A contribuição A de Drude não é ilustrada aqui. As flechas representam possíveis transições ópticas $p \rightarrow d$ e $d \rightarrow p$, e as indicações feitas aqui permitem interpretar as origens das estruturas de A a E do experimento. A transição interbanda B de menor energia se encontra no canal minoritário, e está relacionada com elementos de matriz entre estados Fe/Mo $t_{2g\downarrow}$ e a banda desocupada de O 2p. A seguir, as transições de estados não-ligantes de O 2p para Mo $t_{2g\uparrow}$ e Fe $t_{2g\downarrow}$ são denotadas por C. Estas dão lugar à maior intensidade no experimento, virtude do grande peso dado pela banda não-ligante de O 2p. Em D aparecem as transições de Fe $e_{g\uparrow}$ para estados desocupados de O 2p e, com maior intensidade, dos estados não-ligantes de O 2p para a banda de Fe $e_{g\downarrow}$. Grande parte das transições advêm dos estados ligantes e não-ligantes de O 2p para estados desocupados de Fe $t_{2g\downarrow}$, Fe $e_{g\downarrow}$, Mo $t_{2g\uparrow}$, Mo $e_{g\uparrow}$, Mo $e_{g\downarrow}$, e para os estados de Sr 4d, todas denotadas por E. Devido às intensidades dos estados envolvidos, a contribuição dominante resulta de transições para os estados de Sr 4d. As transições α e β envolvem estados ocupados de Fe $e_{g\uparrow}$ e $t_{2g\uparrow}$ com a banda desocupada de O 2p, respectivamente, porém aparecem sob a estrutura C do experimento.

Finalmente, uma das regras de soma para a condutividade óptica, $\int_0^\omega \sigma(\omega') \omega' d\omega' = N_a$, resultou em $N_a = 52,4$, o número de elétrons ativos nas transições ópticas. A regra de soma afere a consistência do cálculo, o qual contemplou os níveis $\text{Fe } 3d^5$, $\text{Mo } 4d^1$, $\text{O } 2s^2$ e $\text{O } 2p^6$, em um total de 54 elétrons. O valor calculado é próximo do valor esperado.

5.9.2 Modelo de cluster duplo

A condutividade óptica também foi calculada no modelo de cluster duplo. As transições ópticas foram obtidas por meio do operador $O = \sum_{i\nu\sigma} [\hat{p}_{\nu\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\nu\sigma} + \hat{d}_{i\nu\sigma}^\dagger \hat{p}_{\nu\sigma}]$. A condutividade óptica é definida em termos de funções de Green como a resposta do sólido a um campo elétrico externo. O tensor de condutividade elétrica fica

$$\sigma^{\beta\alpha}(\omega) = -\langle\langle j^\beta; P^\alpha \rangle\rangle_\omega \quad (5.5)$$

em que j^β é a densidade de corrente do campo elétrico e P^β o momento de dipolo das cargas do sólido. A expressão pode ser reescrita como

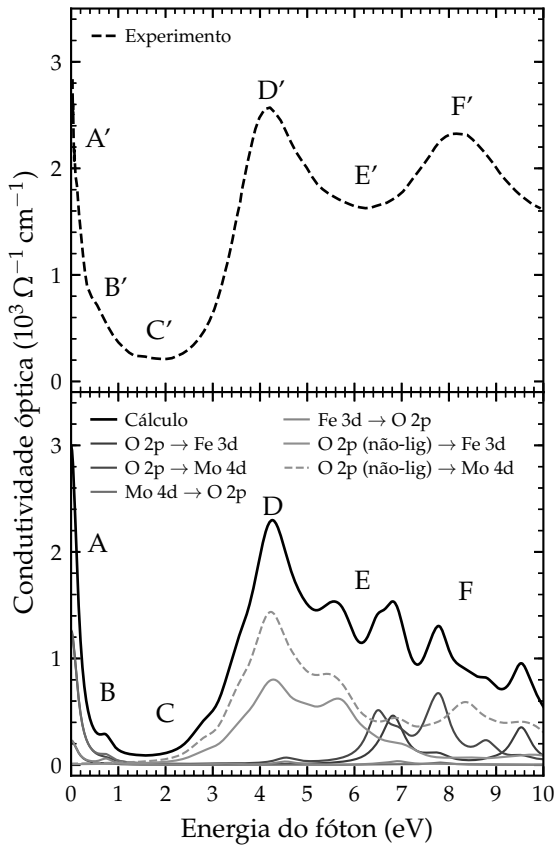


Figura 5.13 – Condutividade óptica de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (retirada de Noh *et al.* [171]) comparada com o resultado do modelo de cluster duplo.

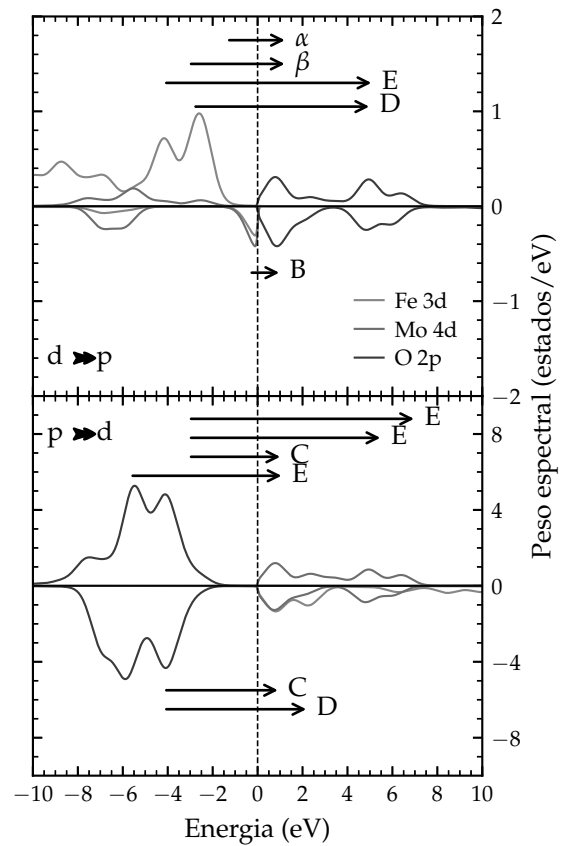


Figura 5.14 – Peso espectral e transições ópticas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

$$\sigma^{\beta\alpha}(\omega) = i \frac{N}{V} \frac{q^2}{m(\omega + i\delta)} \delta_{\alpha\beta} + \frac{i}{\hbar} \frac{\langle\langle j^\beta; j^\alpha \rangle\rangle}{\omega + i\delta} \quad (5.6)$$

na qual o primeiro termo representa a condutividade de um sistema de elétrons não-interagentes, como descrita pela teoria de Drude, e o segundo termo envolve funções de Green corrente-corrente que representam as interações entre as partículas. No caso do modelo de cluster, as transições possíveis entre estados d e p ou vice-versa. O resultado do cálculo está na Figura 5.13. No painel superior está a condutividade óptica medida, enquanto no painel inferior fica o cálculo total e suas contribuições. Há uma boa concordância entre os resultados, com uma diminuição na intensidade calculada em torno da estrutura F.

A fim de atribuir às transições suas origens, o peso espectral do modelo de cluster é reproduzido na Figura 5.14. A estrutura A é a contribuição de Drude e tem sua origem nas flutuações $\text{Mo } 4d \rightarrow \text{O } 2p$, $\text{O } 2p \rightarrow \text{Fe } 3d/\text{Mo } 4d$, e $\text{Fe } 3d \rightarrow \text{O } 2p$. Em seguida, B representa as transições dos estados $\text{Fe/Mo } t_{2g\downarrow}$ para os primeiros estados desocupados de $\text{O } 2p$. A estrutura C vem de saltos entre estados ocupados de $\text{O } 2p$ e os primeiros estados desocupados dos metais de transição. As partes D, E, e F advêm principalmente das transições dos estados de $\text{O } 2p$ para os metais de transição. A contribuição faltante em F', como visto na subseção anterior, tem grande influência de transições para estados $\text{Sr } 4d$.

5.10 Comparação entre cálculos

5.10.1 Peso espectral e densidade de estados

A estrutura eletrônica em torno da energia de Fermi da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ está ilustrada na Figura 5.15. O painel superior apresenta o cálculo de modelo de cluster, enquanto o painel inferior reproduz a densidade de estados do cálculo de estrutura de bandas. Aqui, apenas as densidades parciais de $\text{Fe } 3d$, $\text{Mo } 4d$ e $\text{O } 2p$ são mostradas, e a linha tracejada denota a energia de Fermi.

Os dois cálculos reproduzem a meia-metalicidade do composto com o gap de energia no canal de spin majoritário, enquanto a parte minoritária cruza a energia de Fermi. Em uma primeira aproximação, a estrutura eletrônica calculada pelos dois métodos apresenta fortes similaridades. A banda de $\text{O } 2p$ tem estruturas com intensidades relativas semelhantes, apesar da contribuição dos não-ligantes no modelo de cluster aparecer a energias de ligação maiores do que na densidade de estados. Os estados principais de $\text{Fe } e_{g\uparrow}$ e $e_{g\downarrow}$ aparecem em energias próximas entre os dois cálculos, logo abaixo do nível de Fermi. Os estados ocupados de $\text{Mo } 4d$ aparecem em energias semelhantes.

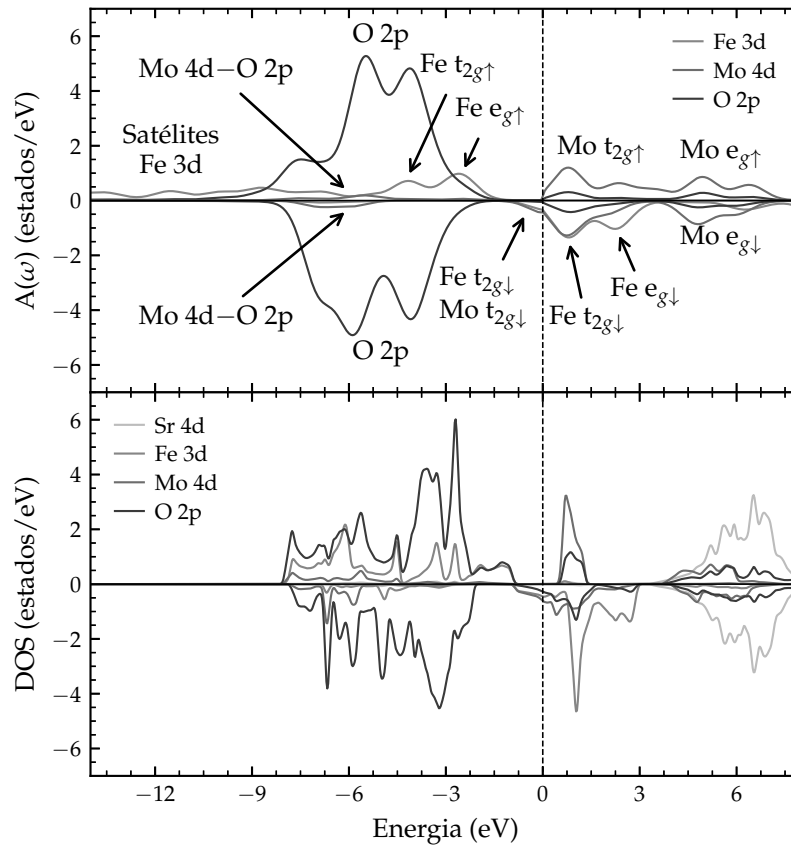


Figura 5.15 – Comparação entre o peso espectral e a densidade de estados.

Enquanto o cálculo de estrutura de bandas prima pela dispersão das bandas, o modelo de cluster inclui com excelência os efeitos de multipletos e de correlação eletrônica. A inclusão da correlação eletrônica mostrou-se importantíssima nos orbitais de Fe 3d e, em uma menor extensão, na parte de Mo 4d. Da mesma forma, a hibridização entre os estados do metal de transição e os ligantes também é extremamente relevante, com especial atenção para os estados de Mo 4d. Em uma análise mais minuciosa, portanto, observa-se as diferenças devido ao tratamento feito nos dois cálculos. Primeiro, a porção ocupada de Fe 3d se estende por toda a banda de valência devido aos efeitos da correlação neste íon serem relativamente mais importantes do que os de dispersão. Em segundo lugar, os efeitos de multipletos dividem os estados desocupados de Mo 4d em diversas contribuições.

A inclusão dos efeitos de muitas partículas foi também crucial para a reprodução e interpretação de dados experimentais que são dificilmente descritos pelo cálculo de estrutura de bandas, como absorções de nível p dos metais, assim como a fotoemissão de níveis internos e da banda de valência.

5.10.2 Fotoemissão da banda de valência

A Figura 5.16 traz a comparação entre os cálculos para a fotoemissão da banda de valência, contrastados com o espectro experimental. No painel superior está o resultado do modelo de cluster, enquanto no painel inferior a densidade de estados é apresentada. As contribuições de Fe 3d, Mo 4d e O 2p foram pesadas com as respectivas seções de choque para a energia de fóton utilizada.

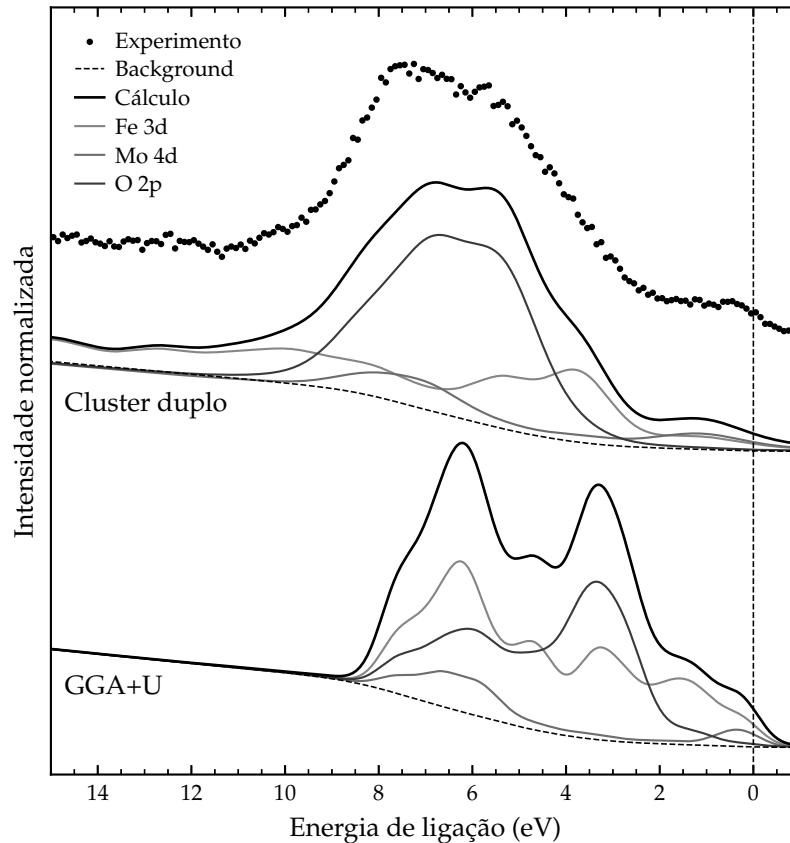


Figura 5.16 – Comparação entre os cálculos de modelo de cluster duplo e de estrutura de bandas com a fotoemissão da banda de valência.

O cálculo de estrutura de bandas não costuma trazer uma descrição satisfatória na presença de fortes efeitos de correlação, já que o método aproxima o funcional de troca e correlação. Isso fica evidente na comparação com o modelo de cluster, o qual inclui este e outros efeitos de muitos corpos. Os estados de Fe 3d aparecem espalhados ao longo da banda de valência e reproduzem bem os satélites de transferência de carga no fundo da banda. Por sua vez, os estados de Mo 4d não mostram alterações bruscas, porém a inclusão da covalência com o oxigênio trouxe uma melhora para a posição em energia da estrutura em 8 eV. Os estados de O 2p, por não apresentarem correlação relevante aparecem pouco alterados entre as duas metodologias. O cálculo de modelo de cluster aprimorou a descrição das estruturas próximas ao nível de Fermi.

5.10.3 Absorção de raios X na borda de O 1s

A absorção de raios X na borda de O 1s foi calculada de três maneiras diferentes, e estão apresentadas na Figura 5.17. A primeira delas é a combinação linear dos resultados de cluster único, provenientes dos cálculos de absorção dos metais de transição. Logo abaixo, os resultados do modelo de cluster duplo, que incluem os efeitos de transferência entre os octaedros. O cálculo de estrutura de bandas dentro da aproximação GGA+U. Os pesos espectrais e densidade de estados desocupados dos metais de transição e do Sr 4d também estão dispostos a fim de atribuir a origem às estruturas presentes no espectro experimental, já que têm origem na ligação entre os estados de O 2p com o restante dos átomos.

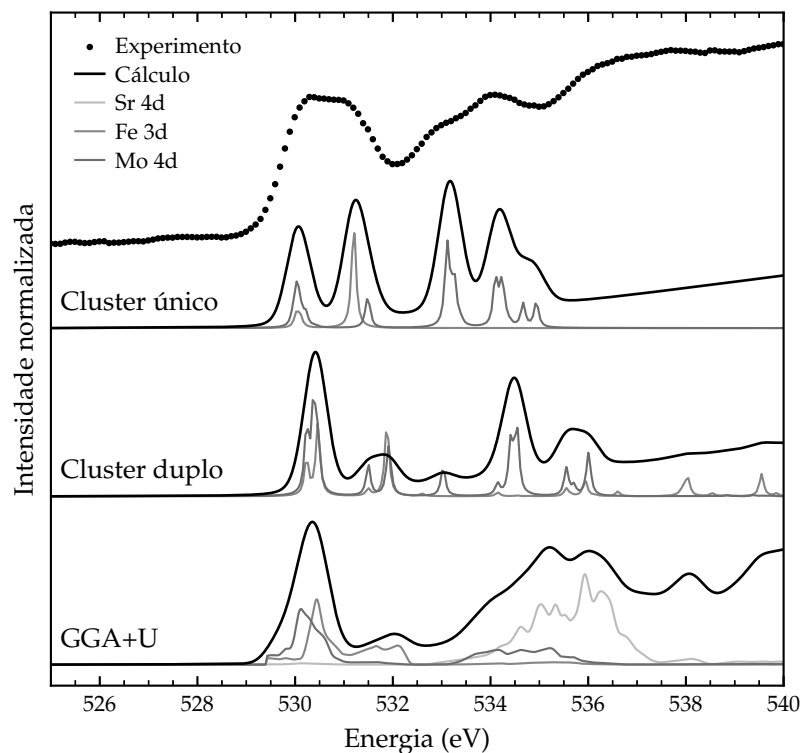


Figura 5.17 – Comparação entre os cálculos de modelo de cluster duplo e de estrutura de bandas com a absorção de raios X na borda de O 1s.

O resultado do cluster único reproduz relativamente bem os dados experimentais. Como visto, as duas primeiras estruturas são referentes a estados de Fe $t_{2g\downarrow}$, Fe $e_{g\downarrow}$ e Mo t_{2g} hibridizados com o nível de O 2p, enquanto a parte de Mo e_g -O 2p aparece em torno de 534 eV. O cálculo de cluster único reproduziu de melhor maneira do que o de modelo de cluster devido às interações incluídas nos dois casos. Devido ao tamanho da base, a inclusão de todos os efeitos de multipletos $d-d$ no modelo de cluster duplo é inviável. No entanto, no caso da absorção de raios X, os octaedros não estão unidos e o cálculo pode ser realizado com todos os multipletos possíveis, o que aproxima mais o resultado para os estados de O 2p hibridizados com Mo 4d. O mesmo não acontece no caso do cluster duplo, em que os estados hibridizados com Mo 4d estão mais espalhados

ao longo do espectro. A parte de $\text{Fe } 3d\text{--O } 2p$, no entanto, permanece relativamente parecida. O cálculo de estrutura de bandas obtém as estruturas corretas, porém com posições em energias equivocadas. A mais altas energias, no entanto, traz a contribuição iônica de $\text{Sr } 4d\text{--O } 2p$.

5.11 Conclusão

Neste capítulo foi apresentado o estudo da estrutura eletrônica da dupla perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, composto que apresenta condutividade meio-metálica e ferromagnetismo. Sua estrutura eletrônica vem sendo estudada desde a descoberta da magnetorresistência de tunelamento em amostras cristalinas. O estudo foi feito primariamente por meio de espectroscopia de raios X. Dados de espectroscopia de fotoemissão da banda de valência (ressonante e não-ressonante), de níveis internos e de absorção de raios X foram tomados para uma amostra policristalina do composto. Os resultados, então, foram interpretados utilizando cálculos de modelo de cluster e de estrutura de bandas.

Introduziu-se um modelo de cluster do tipo $p\text{--}d$ para duplas perovskitas, onde efeitos de correlação eletrônica, de troca intra-atômica, da covalência com o oxigênio e da transferência de carga entre os metais de transição via oxigênio são incluídos. A interpretação dos espectros de absorção dos níveis $2p$ dos metais de transição e do nível $1s$ do oxigênio possibilitou a determinação dos estados de valência do composto. Essa interpretação foi realizada com cálculos de multipletos atômicos, os quais incluem efeitos de muitos corpos, de spin-órbita e leva em conta a sobreposição das funções de onda dos estados do nível interno e da banda de valência. Determinou-se que o estado de oxidação dos metais no composto é $\text{Fe}^{3+}\text{--Mo}^{5+}$, onde o íon de ferro está em configuração de alto spin. As medidas de magnetização encontradas na literatura indicam um momento magnético ideal de $4 \mu_B$, o que está de acordo com o resultado apresentado. O conhecimento dos estados de oxidação no composto permite a utilização do modelo de cluster. Determinou-se o estado fundamental do sistema e observou-se o efeito da grande covalência no composto, especialmente no caso do molibdênio. Além disso, a contagem de elétrons no estado fundamental entrou em acordo com estimativas da literatura. A seguir, os espectros de fotoemissão de nível interno dos metais de transição foram interpretados com o modelo de cluster. Esse estudo reproduziu com sucesso os espectros e revelou as diversas maneiras que o sistema reage na existência de um buraco no nível interno ao tentar (ou não) blindá-lo.

A fotoemissão da banda de valência também foi interpretada utilizando o modelo de cluster. A união dos dois octaedros mostrou-se vital para a reprodução de características importantes da estrutura eletrônica do composto, como satélites de

transferência de carga no fundo da banda de valência, e a mistura de estados $\text{Fe } t_{2g\downarrow}$ – $\text{O } 2p$ – $\text{Mo } t_{2g\downarrow}$ próximos da energia de Fermi, que dão origem à condução polarizada em spin no material. A fotoemissão ressonante da banda de valência foi mensurada utilizando a borda de absorção de $\text{Mo } 2p_{3/2}$. As medidas mostraram a presença de estados de molibdênio cruzando o nível de Fermi, além de sua fortíssima covalência com o oxigênio em energias maiores. A interpretação foi feita utilizando os elementos de matriz relevantes no processo de ressonância, tendo como resultado o aumento na intensidade de $\text{Mo } 4d$ na banda de valência em relação aos outros estados, que se mantém iguais devido à baixa diferença nas energias de fóton empregadas na técnica. Além disso, a técnica de fotoemissão ressonante fornece resultados mais confiáveis e menos sensíveis aos estados da superfície do que as outras técnicas encontradas na literatura. A dependência das estruturas na fotoemissão da banda de valência com a energia do fóton utilizada também foi analisada. Espectros tomados a altas e baixas energias foram comparados ao cálculo de estrutura de bandas, onde as contribuições de cada elemento foram pesadas com a seção de choque de fotoionização referentes à energia utilizada. O maior efeito foi constatado ter origem na mudança de intensidade da parte não-ligante da banda de $\text{O } 2p$.

Em seguida, a condutividade óptica experimental foi comparada ao cálculo, feito a partir dos resultados do cálculo de estrutura de bandas e de modelo de cluster. As principais transições entre os estados ocupados e desocupados do composto foram definidas e identificadas nos dados experimentais. A componente de Drude foi prevista apenas no canal minoritário de spin, novamente confirmando o caráter meio-metálico do material. A principal contribuição na condutividade óptica advém de transições dos estados não-ligantes de $\text{O } 2p$ para a parte desocupada do composto.

Os cálculos de muitos corpos e de estrutura de bandas empregados na análise do composto têm visões e abordagens diferentes. No entanto, a inclusão de efeitos de correlação, hibridização com estados ligantes e multipletos mostrou-se crucial para a descrição da estrutura eletrônica do composto.

Capítulo 6

Substituição na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$

6.1 Absorção de raios X na borda de Fe 2p

A Figura 6.1 apresenta os espectros de absorção no nível de Fe 2p para as amostras nas concentrações $x = 0, 0,3, 0,5, 0,6$ e $1,0$. Todos os espectros apresentam as contribuições de Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, separadas pela interação spin-órbita. O cálculo para absorção para Fe 2p para a perovskita dupla $x = 0$ foi reproduzido na comparação. O peso espectral calculado foi alargado com funções gaussianas e lorentzianas para simular a resolução experimental e o tempo de vida do buraco no nível interno. O *background* integral do experimento foi adicionado ao cálculo, o qual foi normalizado.

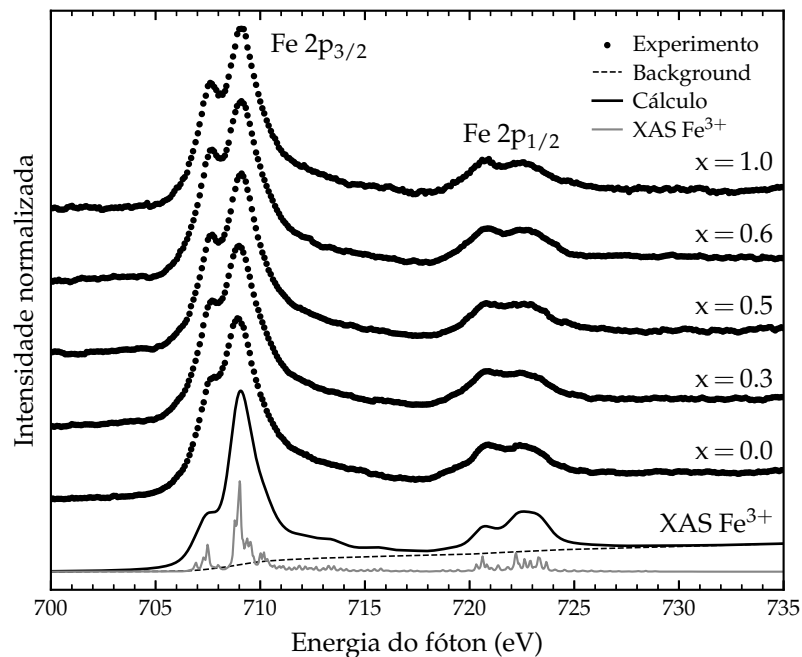


Figura 6.1 – Espectros de absorção no nível de Fe 2p para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$.

Os espectros apresentam a mesma forma, o que indica que a valência do ferro deve continuar a mesma com o aumento da concentração de lantânio. A mudança proeminente nos espectros aparece na estrutura em 708 eV do espectro para $x = 0$, que gradativamente desce em energia até o caso $x = 1$. No entanto, diminui no máximo em 1 eV e está possivelmente relacionada com mudanças no campo cristalino, devido a alterações estruturais induzidas pela dopagem. Como a perovskita não-dopada apresenta os metais de transição no estado de valência $Fe^{3+}-Mo^{5+}$ [70], observa-se que a estrutura eletrônica do ferro não é alterada significativamente com a adição de lantânio.

6.2 Cálculo de estrutura de bandas

Os cálculos de estrutura de bandas para a série $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ ($x = 0$ e 1) estão na Figura 6.2. As contribuições são separadas nas partes de spin majoritário e minoritário, e a linha tracejada indica a energia de Fermi. Os estados de Fe 3d e Mo 4d são divididos nas simetrias t_{2g} e e_g pelo campo cristalino.

Os dois cálculos têm aspecto parecido em seu formato geral. A contribuição de Sr 4d surge entre 4 eV e 8 eV e diminui à medida que a concentração de La aumenta, enquanto a contribuição de La 5d cresce entre 3 eV e 6 eV. Os níveis de Fe $t_{2g\downarrow}$ e $e_{g\downarrow}$

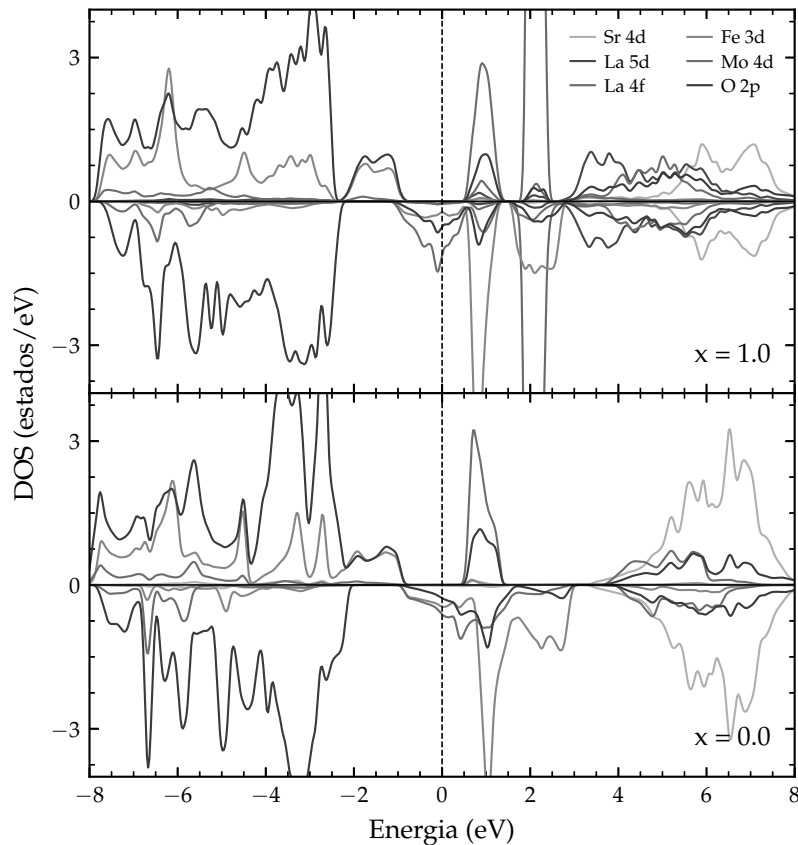


Figura 6.2 – Densidade de estados calculada para os casos $x = 0$ e 1,0.

aparecem desocupados entre 0 eV e 3 eV, enquanto a parte ocupada de Fe $t_{2g}\uparrow$ e $e_g\uparrow$ fica entre -4 eV e -2 eV. As contribuições de Mo $t_{2g}\uparrow$ e $e_g\uparrow\downarrow$ estão em torno de 1 eV e 4,5 eV, e aparecem vazias para todos os casos. A banda de O 2p aparece principalmente abaixo de -2 eV, e está hibridizada com os estados de Sr 4d, Fe 3d, e Mo 4d ao longo de todas as energias. Estados mistos de Mo $t_{2g}\downarrow$ -O 2p-Fe $t_{2g}\downarrow$ cruzam a energia de Fermi nos cálculos, o que indica que o estado meio-metálico do sistema se mantém com a dopagem.

O efeito da substituição de Sr^{2+} por La^{3+} fica aparente ao analisar a densidade de estados próximos ao nível de Fermi. O cálculo para $x = 0$ apresenta densidades parecidas de Fe 3d e Mo 4d na parte ocupada, enquanto o caso $x = 1$ indica um aumento na ocupação de estados de Mo $t_{2g}\downarrow$ e O 2p. Além disso, a contribuição de ferro não se altera com a dopagem, o que está de acordo com os resultados de absorção no metal. A mudança pode ser interpretada como uma translação rígida do nível de Fermi, com preenchimento da banda de Mo 4d, efeito que também altera a ocupação dos níveis de O 2p devido à alta covalência Mo 4d-O 2p.

6.3 Absorção de raios X na borda de O 1s

A Figura 6.3 apresenta os espectros de absorção de raios X no nível de O 1s para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ nas concentrações $x = 0, 0,3, 0,5, 0,6$ e 1,0. No caso da absorção na borda de O 1s, o efeito do buraco no nível interno é pequeno e o resultado experimental pode ser, em uma primeira aproximação, comparado à densidade de

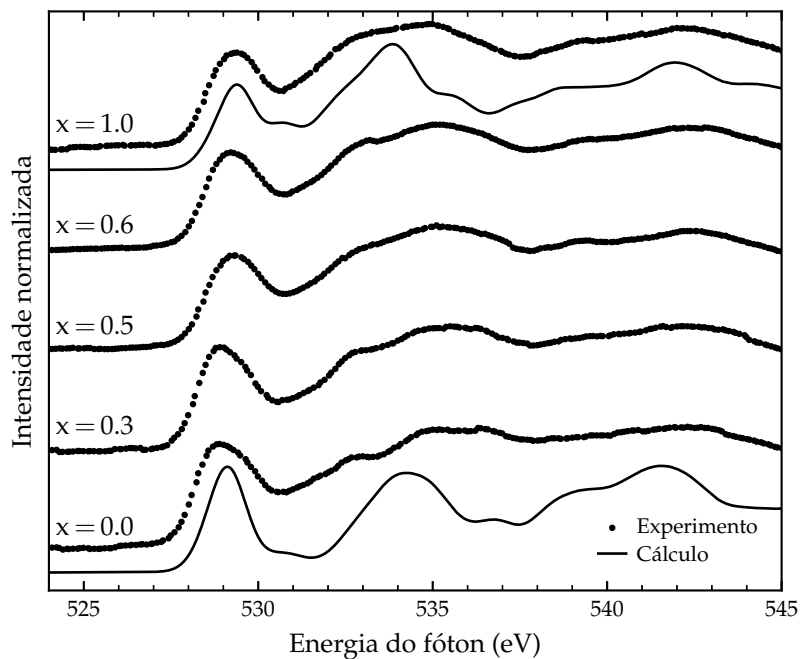


Figura 6.3 – Espectros de absorção no nível de O 1s para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ comparados com a densidade de estados desocupados do cálculo de estrutura de bandas.

estados desocupados de O 2p. Os espectros são comparados às densidades parciais de estados desocupados de O 2p para os casos $x = 0$ e 1, as quais foram alargadas com funções gaussianas para simular a resolução experimental.

Os cálculos reproduzem relativamente bem os espectros experimentais. Diferentemente da absorção no metal, as medidas de absorção no nível de O 1s apresentam mudanças com a dopagem de lantânio. A primeira estrutura mostra um decréscimo com o aumento de x , a qual acontece pela diminuição de estados disponíveis nas bandas de Mo $t_{2g\downarrow}$ e O 2p. Este primeiro pico está relacionado com estados de Fe/Mo t_{2g} que cruzam o nível de Fermi e estão hibridizados com a banda O 2p. O aumento da estrutura em torno de 533 eV tem relação com os estados hibridizados com La 5d, e a contribuição dos níveis de Mo e_g ligados ao O 2p aparecem em torno de 535 eV.

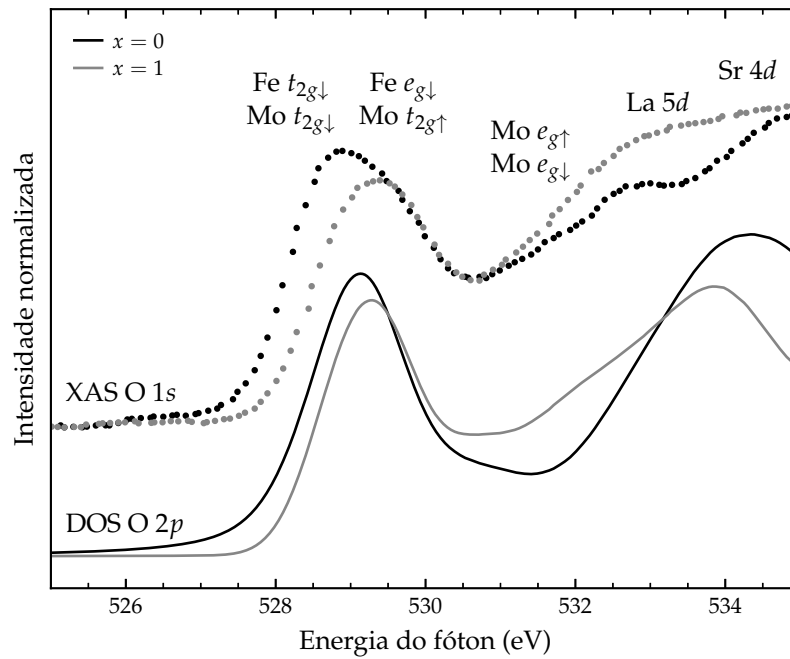


Figura 6.4 – Preenchimento dos estados ocupados de Mo $t_{2g\downarrow}$ –O 2p na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$.

Os espectros e cálculos dos casos $x = 0$ e 1 na Figura 6.4 mostram a diminuição na intensidade da absorção próxima da borda. O deslocamento e diminuição são devidos à dopagem com um elétron. As mudanças em 532 eV e 534 eV tem origem na hibridização com os estados de La 5d e Sr 4d, respectivamente.

6.4 Conclusão

A série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ foi analisada por meio de multipletos atômicos e de cálculos de estrutura de bandas, os quais foram usados para interpretar os espectros de absorção de raios X no nível de Fe 2p e O 1s.

A comparação entre os espectros de Fe 2*p* mostrou que a adição de um elétron na banda de valência pela substituição de Sr^{2+} por La^{3+} não altera significativamente a estrutura eletrônica do metal. A seguir, os cálculos de estrutura de bandas apresentaram pouca diferença na forma geral, porém em torno da energia de Fermi observou-se a gradual ocupação nos estados Mo $t_{2g\downarrow}$ e de O 2*p* com a adição de lantânio, diferente da densidade de estados de Fe 3*d* que pouco alterou. Finalmente, os espectros de absorção na borda de O 1*s* indicou mudanças com a dopagem, as quais foram atribuídas aos estados mistos Mo $t_{2g\downarrow}$ –O 2*p*. As contribuições advindas da ligação iônica dos oxigênios com La 5*d* e Sr 4*d* foram observadas.

Capítulo 7

Estrutura eletrônica da perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$

7.1 Determinação dos estados de valência

Os estados de oxidação dos metais de transição na perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$ foram analisados utilizando espectroscopia de absorção de raios X. As medidas foram realizadas nas bordas de Fe $2p$, Ni $2p$ e O $1s$. A amostra utilizada tinha uma quantidade menor que a estequiométrica de oxigênio, em torno de 6,6 [114], o que não é suficiente para estabilizar íons de Ni^{4+} . Pela contagem de elétrons, na aproximação iônica os metais de transição apresentariam valências de Fe^{4+} e Ni^{3+} , o que é corroborado por cálculos de fotoemissão de níveis internos de Fe $2p$ e Ni $2p$ [46].

Tabela 7.1 – Parâmetros (em eV) utilizados no cálculo das absorções de raios X para a perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$.

Parâmetro	Fe^{4+}	Ni^{3+}
U	7,5	7,0
Q	9,0	8,4
Δ	0,0	0,6
T_σ	2,2	1,9
$10Dq$	1,0	1,0
$pp\sigma - pp\pi$	0,9	0,9

Foram realizados cálculos de absorção de raios X a fim de interpretar espectros experimentais e determinar as valências dos metais de transição e o grau de covalência no composto. A metodologia do cálculo segue a descrita para os resultados de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Os parâmetros utilizados nos cálculos estão dispostos na Tabela 7.1 e estão de acordo com os resultados para a fotoemissão de nível interno dos metais e com tendências químicas conhecidas [46, 168].

7.2 Absorção de raios X nas bordas de Fe $2p$ e Ni $2p$

A Figura 7.1 mostra o espectro de absorção de raios X na borda de Fe $2p$ para a perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$. A interação spin-órbita separa o espectro nas duas contribuições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ indicadas, em torno de 709 e 722 eV. A parte de Fe $2p_{3/2}$

apresenta estruturas antes e depois do pico principal, enquanto a contribuição de $Fe\ 2p_{1/2}$ é composta por dois picos.

O cálculo para absorção de raios X por um íon de Fe^{4+} descreve bem o espectro experimental. O peso espectral em vermelho foi alargado para acomodar a resolução experimental e efeitos de tempo de vida do buraco. O estado fundamental calculado indica que os íons de Fe estão em estado de spin alto, com $\langle \hat{S}_z \rangle = 2,07$, enquanto a parte orbital é suprimida. A ocupação média de 4,79 foi encontrada para o nível de $Fe\ 3d$, indicando a importância da covalência $Fe\ 3d-O\ 2p$ na perovskita. Isso reflete o baixo valor de Δ , que favorece a transferência de elétrons do ligante para o metal de transição e deixa o íon de Fe no regime de transferência de carga negativa.

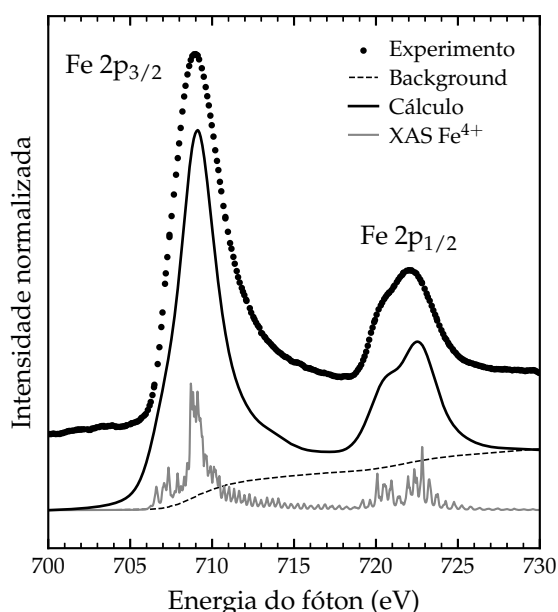


Figura 7.1 – Comparação da absorção de raios X na borda de $Fe\ 2p$ com cálculos de modelo de cluster.

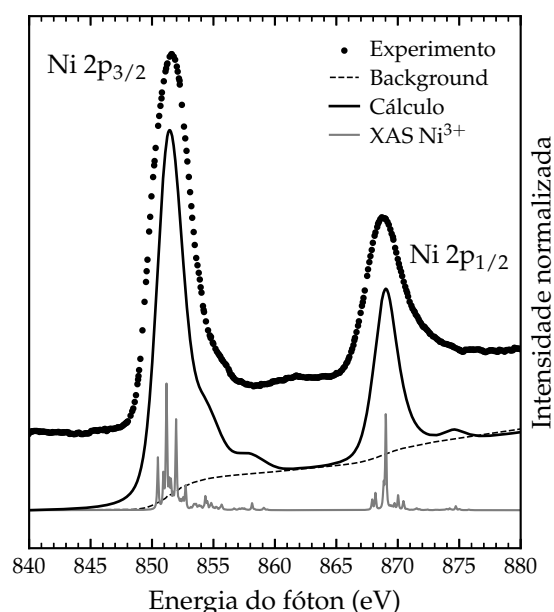


Figura 7.2 – Comparação da absorção de raios X na borda de $Ni\ 2p$ com cálculos de modelo de cluster.

O espectro de absorção de raios X na borda de $Ni\ 2p$ está apresentado na Figura 7.2. Os dados experimentais são separados por efeito spin-órbita nas porções de $Ni\ 2p_{3/2}$, em torno de 851 eV, e $Ni\ 2p_{1/2}$, por volta de 869 eV. Ambas as contribuições apresentam algumas estruturas em seu entorno.

A absorção por um íon de Ni^{3+} reproduz satisfatoriamente bem os resultados experimentais. O cálculo final é produto da convolução do peso espectral do cálculo. Nesse caso, o estado fundamental acusa uma configuração eletrônica de spin baixo, com $\langle \hat{S}_z \rangle$ e $\langle \hat{L}_z \rangle$ próximos de nulo. A ocupação média do nível de $Ni\ 3d$ foi de 7,6, o que indica o alto grau de covalência na ligação $Ni\ 3d-O\ 2p$. Da mesma forma, o baixo valor de Δ favorece a transferência de carga negativa, vinda do ligante para o metal.

7.3 Absorção de raios X na borda de O 1s

A Figura 7.3 apresenta o espectro de absorção de raios X no nível de O 1s para o composto $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$. As medidas apresentam três estruturas principais: um pico em 528 eV seguido por um ombro, um pico em 533 eV e, por fim, uma larga estrutura acima de 536 eV. O primeiro deles tem origem na hibridização dos estados de oxigênio com os dos metais de transição. O segundo, por sua vez, reflete a hibridização com os estados de Sr 4d. A proeminência desta estrutura advém da maior presença de camadas de SrO entre as camadas de octaedro.

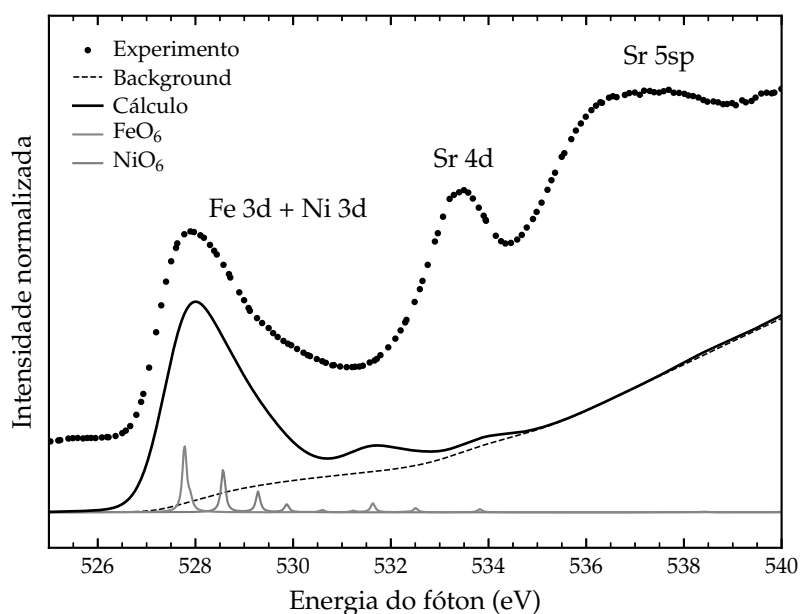


Figura 7.3 – Comparação da absorção de raios X na borda de O 1s com cálculos de modelo de cluster.

O espectro é comparado a cálculos de absorção supondo a combinação Fe^{4+} e Ni^{3+} . O cálculo realizado aqui é efetivamente o mesmo que o resultado anterior para os níveis de Fe 2p e Ni 2p, diferindo apenas no operador de transição em questão, que passa a ser o operador de criação \hat{p}^\dagger . Os resultados reproduzem relativamente bem o começo dos dados experimentais. Os pesos espectrais foram somados e alargados para reproduzir a resolução experimental. A primeira estrutura é formada pela hibridização com estados de Fe 3d, seguidos por contribuições de Ni 3d–O 2p, divididas pelo campo cristalino em t_{2g} e e_g . A parte referente às ligações com os metais de transição se estende até por volta de 534 eV.

7.4 Conclusão

A perovskita dupla $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$ foi estudada a fim de se determinar os estados de oxidação dos metais de transição. Medidas de absorção de raios X nas bordas de Fe 2*p*, Ni 2*p* e O 1*s* foram interpretadas utilizando cálculos de modelo de cluster, indo além da aproximação iônica e provando o grau de covalência no composto.

O cálculo de absorção na borda de Fe 2*p* supondo íons de Fe^{4+} foi comparado ao resultado experimental e descreveu bem as medidas. O cálculo revelou uma ocupação alta no nível Fe 3, resultado da covalência Fe 3*d*–O 2*p* no composto. O metal está no regime de transferência de carga negativa, já que seu estado fundamental apresenta ocupação proveniente da banda O 2*p*, e os íons de ferro têm spin alto. Da mesma forma, o experimento de absorção de raios X na borda de Ni 2*p* foi reproduzido utilizando cálculos supondo íons de Ni^{3+} . Os resultados indicam uma ocupação média de 7,6 no nível Ni 3*d*, com uma configuração de spin baixo. A covalência tem papel importante na descrição do Ni, que também está no regime de transferência de carga negativa. Parte do espectro de absorção de raios X foi entendida em termos de cálculos de modelo de cluster supondo os estados de valência Fe^{4+} e Ni^{3+} . As principais estruturas referentes à hibridização do oxigênio com os metais de transição foram identificadas

A covalência no material é relativamente alta, o que interfere nas propriedades físicas do composto. A melhor comparação obtida foi usando uma mistura de estados de valência Fe^{4+} e Ni^{3+} . A hibridização com os estados de oxigênio deve ser levada em conta para uma melhor descrição da estrutura eletrônica do composto.

Conclusão

Nesta tese foram apresentados estudos sobre a estrutura eletrônica das perovskitas duplas $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ e $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$ utilizando técnicas de espectroscopia de raios X e métodos teóricos para interpretar os resultados experimentais. O conjunto de dados de absorção de raios X e fotoemissão trouxe informações sobre o papel da covalência e da correlação nos compostos. Ao longo do Doutorado, um modelo de cluster duplo foi originalmente desenvolvido e implementado computacionalmente. O conjunto de códigos resultante permite o cálculo do estado fundamental, de estados excitados e de propriedades físicas de quaisquer perovskitas que contêm metais de transição. O Hamiltoniano modelo inclui os ingredientes principais e necessários para a descrição de óxidos de metais de transição, como correlação eletrônica, troca intra-atômica e hibridização dos metais com ligantes, todos em função de parâmetros físicos específicos para cada composto. O modelo e códigos foram utilizados para interpretar os resultados do composto $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, o qual levou em conta a interação entre os octaedros de FeO_6 e MoO_6 . Cálculos de estrutura de bandas também foram usados na interpretação de alguns resultados. Para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,6$ e $1,0$), os cálculos de estrutura de bandas foram utilizados para descrever o efeito da substituição de Sr por La em absorções de raios X. No caso da perovskita $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_7$, realizou-se cálculos de multipletos atômicos para entender a absorção de raios X no composto e determinar os estados de valência dos metais.

Os estados de valência dos metais de transição na perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ foram determinados por meio de cálculos de multipletos atômicos comparados com espectros de absorção de raios X. A inclusão da covalência e da correlação eletrônica nos octaedros de FeO_6 e MoO_6 foi determinante para as comparações. O conhecimento das valências Fe^{3+} – Mo^{5+} permitiu a utilização do modelo de cluster duplo. Utilizando apenas um conjunto de parâmetros, a estrutura eletrônica ocupada e desocupada do

composto foi calculada, e a função espectral obtida. Os espectros de fotoemissão de nível interno dos metais de transição foram reproduzidos, novamente mostrando a importância da covalência e correlação eletrônica no composto. A seguir, a fotoemissão da banda de valência foi analisada. Sua descrição pelo modelo de cluster duplo trouxe informações sobre a relevância dos efeitos de muitos corpos, principalmente na estrutura eletrônica do ferro. Por outro lado, o papel da covalência foi crucial para entender a interação $Mo\ 4d-O\ 2p$ no entorno da energia de Fermi do composto. A seguir, os estados de $Mo\ 4d$ foram separados utilizando fotoemissão ressonante, o que possibilitou a identificação das contribuições do metal na banda de valência. Cálculos de estrutura de bandas e resultados do modelo de cluster foram usados para reproduzir a condutividade óptica no composto. Os resultados confirmaram o caráter meio-metálico do material. A correlação eletrônica e covalência com os estados de $O\ 2p$ foram imprescindíveis para a reprodução e entendimento dos resultados experimentais da perovskita dupla Sr_2FeMoO_6 . Efeitos de muitos corpos dominam a banda de valência, e a forte covalência entre os metais de transição e os ligantes altera a estrutura eletrônica do composto. Tais efeitos devem ser levados em conta na descrição da estrutura eletrônica, a fim de entender as propriedades do composto.

Em um segundo momento, a estrutura eletrônica da série $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,6$ e $1,0$) foi estudada por meio de espectros de absorção nos níveis de $Fe\ 2p$ e $O\ 1s$. As medidas feitas no metal de transição mostraram pouca alteração em sua estrutura eletrônica com a substituição de Sr por La . Por outro lado, os espectros de absorção na borda de $O\ 1s$ apresentaram alterações significativas, com diminuição de estados desocupados disponíveis. As mudanças foram atribuídas à dopagem com um elétron nos estados de $Mo\ t_{2g\downarrow}$ misturados com $O\ 2p$.

Finalmente, a perovskita dupla Sr_3FeNiO_7 foi analisada. O composto ainda apresenta poucos resultados na literatura, sendo grande parte referentes às suas propriedades elétricas e magnéticas. A partir de espectros de absorção de raios X nas bordas de $Fe\ 2p$, $Ni\ 2p$ e $O\ 1s$ foi possível determinar as valências dos metais de transição no composto, além de seus estados de spin. Os resultados indicaram que os dois metais estão no regime de transferência de carga negativa, com o estado fundamental altamente covalente.

Os resultados apresentados no trabalho mostraram o forte entrelaçamento entre as técnicas experimentais utilizadas e os métodos teóricos propostos, no estudo da estrutura eletrônica de compostos de metais de transição. A escolha da descrição teórica foi feita levando em conta os ingredientes que influenciam mais fortemente na dinâmica eletrônica dos materiais. Em particular, a inclusão de efeitos de muitos corpos, como a correlação eletrônica e multipletos, foi crucial para o entendimento da estrutura eletrônica dos materiais fortemente correlacionados. O modelo de cluster

duplo apresentado neste trabalho possibilitou o estudo de perovskitas duplas incluindo os efeitos relevantes para suas descrições. O cálculo de estrutura de bandas trouxe informações importantes, mesmo para sistemas correlacionados. Um eventual estudo mais geral e detalhado sobre o papel da interação entre octaedros com metais de transição distintos pode trazer luz à crescente área de pesquisa sobre perovskitas duplas.

Referências

- [1] H. A. Lorentz, “Over de theorie der terugkaatsing en breking van het licht”, tese de dout. (1875) (ver p. 14).
- [2] J. J. Thomson, “XL. Cathode Rays”, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **44**, 293–316 (1897) (ver p. 14).
- [3] J. J. Thomson, “Cathode rays”, The Electrician: a weekly illustrated journal of Electrical Engineering, Industry and Science **39** (1897) (ver p. 14).
- [4] J. J. Thomson, “Cathode rays”, Proceedings of the Royal Institution, 1–14 (1897) (ver p. 14).
- [5] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle”, Ann. Phys. **306**, 566–613 (1900) (ver p. 14).
- [6] P. Drude, “Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte”, Ann. Phys. **308**, 369–402 (1900) (ver p. 14).
- [7] E. Rutherford, “LXXIX. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom”, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **21**, 669–688 (1911) (ver p. 14).
- [8] N. Bohr, “LXXIII. On the constitution of atoms and molecules”, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **26**, 857–875 (1913) (ver p. 14).
- [9] N. Bohr, “XXXVII. On the constitution of atoms and molecules”, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **26**, 476–502 (1913) (ver p. 14).
- [10] N. Bohr, “I. On the constitution of atoms and molecules”, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **26**, 1–25 (1913) (ver p. 14).
- [11] W. Heisenberg, “Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik”, Z. Physik **38**, 411–426 (1926) (ver p. 14).
- [12] P. A. M. Dirac, “The quantum theory of the electron”, Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci. **117**, 610–624 (1928) (ver p. 14).
- [13] P. A. M. Dirac, “On the theory of quantum mechanics”, Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci. **112**, 661–677 (1926) (ver p. 14).
- [14] E. Fermi, “Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases”, Z. Physik **36**, 902–912 (1926) (ver p. 14).
- [15] W. Pauli, “Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren”, Z. Angew. Phys. **31**, 765–783 (1925) (ver p. 14).
- [16] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, abr. de 2004) (ver p. 14).

- [17] W. Pauli, “Über Gasentartung und Paramagnetismus”, *Z. Physik* **41**, 81–102 (1927) (ver p. 14).
- [18] A. Sommerfeld, “Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik”, *Z. Physik* **47**, 1–32 (1928) (ver p. 14).
- [19] F. Bloch, “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern”, *Z. Physik* **52**, 555–600 (1929) (ver p. 15).
- [20] A. H. Wilson, “The theory of electronic semi-conductors”, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.* **133**, 458–491 (1931) (ver p. 15).
- [21] A. H. Wilson, “The theory of electronic semi-conductors - II”, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.* **134**, 277–287 (1931) (ver p. 15).
- [22] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra”, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 426–437 (1928) (ver p. 15).
- [23] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion”, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 111–132 (1928) (ver p. 15).
- [24] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89–110 (1928) (ver p. 15).
- [25] E. A. Hylleraas, “Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^- , He , Li^+ , Be^{++} usw”, *Z. Physik* **65**, 209–225 (1930) (ver p. 15).
- [26] E. A. Hylleraas, “Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium”, *Z. Physik* **54**, 347–366 (1929) (ver p. 15).
- [27] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”, *Z. Physik* **61**, 126–148 (1930) (ver p. 16).
- [28] J. C. Slater, “Electronic energy bands in metals”, *Phys. Rev.* **45**, 794–801 (1934) (ver p. 16).
- [29] E. Wigner e F. Seitz, “On the Constitution of Metallic Sodium”, *Phys. Rev.* **43**, 804–810 (1933) (ver p. 16).
- [30] E. Wigner e F. Seitz, “On the Constitution of Metallic Sodium. II”, *Phys. Rev.* **46**, 509–524 (1934) (ver p. 16).
- [31] H. M. Krutter, “Energy Bands in Cooper”, *Phys. Rev.* **48**, 664–671 (1935) (ver p. 16).
- [32] W. Shockley, “Electronic Energy Bands in Sodium Chloride”, *Phys. Rev.* **50**, 754–759 (1936) (ver p. 16).
- [33] F. Herman e J. Callaway, “Electronic Structure of the Germanium Crystal”, *Phys. Rev.* **89**, 518–519 (1953) (ver p. 16).
- [34] E. Wigner, “On the Interaction of Electrons in Metals”, *Phys. Rev.* **46**, 1002–1011 (1934) (ver p. 16).
- [35] N. F. Mott, “The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals”, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 416 (1949) (ver p. 16).
- [36] N. F. Mott e R. Peierls, “Discussion of the paper by de Boer and Verwey”, *Proc. Phys. Soc. London* **49**, 72 (1937) (ver p. 16).
- [37] N. F. Mott, “Metal-Insulator Transition”, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 677–683 (1968) (ver p. 16).
- [38] E. B. Guedes, M. Abbate, K. Ishigami, A. Fujimori, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, F. C. Vicentin, P. T. Fonseca e R. J. O. Mossaneck, “Core level and valence band spectroscopy of $SrRuO_3$: Electron correlation and covalence effects”, *Phys. Rev. B* **86**, 235127 (2012) (ver pp. 16, 17).

- [39] A. Fujimori e F. Minami, "Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds", *Phys. Rev. B* **30**, 957–971 (1984) (ver pp. 16, 43).
- [40] V. Stoeberl, M. Abbate, L. M. S. Alves, C. A. M. dos Santos e R. J. O. Mossaneck, "X-ray spectroscopy and electronic structure of MoO_2 ", *J. Alloys Compd.* **691**, 138–143 (2017) (ver pp. 16, 53, 54, 56).
- [41] E. B. Guedes, M. Abbate, F. Abud, R. F. Jardim, F. C. Vicentin e R. J. O. Mossaneck, "Spectroscopy and electronic structure of Sr_2YRuO_6 and $\text{Sr}_2\text{YRu}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{O}_6$ ", *Phys. Rev. B* **94**, 045109 (2016) (ver pp. 16, 17).
- [42] K. Okada e A. Kotani, "Interatomic and Intra-Atomic Configuration Interactions in Core-Level X-Ray Photoemission Spectra of Late Transition-Metal Compounds", *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 4619–4637 (1992) (ver p. 16).
- [43] A. E. Bocquet e A. Fujimori, "Predictions for core-level X-ray photoemission spectra of divalent and trivalent $3d$ transition-metal compounds", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **82**, 87–124 (1996) (ver p. 16).
- [44] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame e A. Fujimori, "Electronic structure of $3d$ -transition-metal compounds by analysis of the $2p$ core-level photoemission spectra", *Phys. Rev. B* **46**, 3771–3784 (1992) (ver p. 16).
- [45] M. Abbate, de Groot FM, J. C. Fuggle, A. Fujimori, Y. Tokura, Y. Fujishima, O. Strebel, M. Domke, G. Kaindl, van Elp J, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, M. Sacchi e N. Tsuda, "Soft-x-ray-absorption studies of the location of extra charges induced by substitution in controlled-valence materials", *Phys. Rev. B* **44**, 5419–5422 (1991) (ver pp. 17, 53).
- [46] M. Abbate, H. Ascolani, L. Moggi, F. Prado e A. Caneiro, "Electronic structure of the negative charge-transfer material Sr_3FeMO_7 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$)", *Physica B Condens. Matter* **354**, 7–10 (2004) (ver pp. 17, 27, 82).
- [47] M. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto, A. Fujimori, S. Kawasaki e M. Takano, "X-ray absorption of the negative charge-transfer material $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ", *Phys. Rev. B* **65**, 165120 (2002) (ver pp. 17, 39, 41, 54, 56).
- [48] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki e S. Uchida, "Controlled-valence properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by soft-x-ray absorption spectroscopy", *Phys. Rev. B* **46**, 4511–4519 (1992) (ver pp. 17, 39, 41, 53).
- [49] A. S. Bhalla, R. Guo e R. Roy, "The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology", *Mater. Res. Innovations* **4**, 3–26 (2000) (ver pp. 17, 22).
- [50] P. Wagner, G. Wackers, I. Cardinaletti, J. Manca e J. Vanacken, "From colossal magnetoresistance to solar cells: An overview on 66 years of research into perovskites", *Phys. Status Solidi* **214**, 1700394 (2017) (ver p. 17).
- [51] L. F. Mattheiss, "Band Structure and Fermi Surface of ReO_3 ", *Phys. Rev.* **181**, 987–1000 (1969) (ver p. 17).
- [52] F. J. Morin, "Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature", *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34–36 (1959) (ver p. 17).
- [53] L. F. Mattheiss, "Energy Bands for KNiF_3 , SrTiO_3 , KMoO_3 , and KTaO_3 ", *Phys. Rev. B* **6**, 4718–4740 (1972) (ver p. 17).
- [54] W. E. Pickett e D. J. Singh, "Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system", *Phys. Rev. B* **53**, 1146–1160 (1996) (ver p. 17).
- [55] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura e Y. Tokura, "Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ", *Phys. Rev. B* **59**, 11159–11162 (1999) (ver pp. 17, 22).

- [56] L. Mogni, F. Prado, H. Ascolani, M. Abbate, M. S. Moreno, A. Manthiram e A. Caneiro, "Synthesis, crystal chemistry and physical properties of the Ruddlesden-Popper phases $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)", *J. Solid State Chem.* **178**, 1559–1568 (2005) (ver pp. 17, 26, 27).
- [57] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki e Y. Tokura, "Metallic ordered double-perovskite $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ with maximal Curie temperature of 635 K", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 328–330 (2002) (ver p. 17).
- [58] W. Eerenstein, N. D. Mathur e J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials", *Nature* **442**, 759–765 (2006) (ver p. 17).
- [59] H. Schmid, "Multi-ferroic magnetoelectrics", *Ferroelectrics* **162**, 317–338 (1994) (ver p. 17).
- [60] S.-W. Cheong e M. Mostovoy, "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity", *Nat. Mater.* **6**, 13–20 (2007) (ver p. 17).
- [61] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp Jr, A. E. White, K. Short, W. F. Peck e T. Kometani, "Superconductivity near 30 K without copper: the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ perovskite", *Nature* **332**, 814–816 (1988) (ver p. 17).
- [62] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang e C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908–910 (1987) (ver p. 17).
- [63] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh e L. H. Chen, "Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films", *Science* **264**, 413–415 (1994) (ver p. 17).
- [64] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura e Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure", *Nature* **395**, 677–680 (1998) (ver pp. 17, 18, 21–24, 51, 62, 63).
- [65] C. L. Yuan, S. G. Wang, W. H. Song, T. Yu, J. M. Dai, S. L. Ye e Y. P. Sun, "Enhanced intergrain tunneling magnetoresistance in double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ polycrystals with nanometer-scale particles", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3853–3855 (1999) (ver p. 17).
- [66] A. Maignan, B. Raveau, C. Martin e M. Hervieu, "Large Intragrain Magnetoresistance above Room Temperature in the Double Perovskite $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ ", *J. Solid State Chem.* **144**, 224–227 (1999) (ver p. 17).
- [67] E. B. Guedes, H. P. Martins, M. Abbate, S. H. Masunaga, F. E. N. Ramirez, R. F. Jardim e R. J. O. Mossaneck, "Magnetic properties, x-ray absorption spectroscopy and electronic structure of GdCrTiO_5 ", *J. Alloys Compd.* **724**, 67–73 (2017) (ver pp. 17, 19).
- [68] S. Vasala e M. Karppinen, " $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review", *Prog. Solid State Chem.* **43**, 1–36 (2015) (ver p. 17).
- [69] K. Momma e F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011) (ver pp. 18, 25, 26).
- [70] H. P. Martins, F. Prado, A. Caneiro, F. C. Vicentin, D. S. Chaves, R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, "X-ray absorption study of the Fe and Mo valence states in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *J. Alloys Compd.* **640**, 511–516 (2015) (ver pp. 19, 53, 54, 56, 78).
- [71] H. P. Martins, F. Prado, A. Caneiro, F. C. Vicentin, R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, "Bulk-sensitive Mo $4d$ electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ probed by high-energy Mo L_3 resonant photoemission", *EPL* **118**, 37002 (2017) (ver pp. 19, 37).
- [72] H. P. Martins, E. B. Guedes, R. J. O. Mossaneck, F. D. Prado, A. Caneiro e M. Abbate, "Many-body effects and non-local charge fluctuations in the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *RSC Adv.* **8**, 3928–3933 (2018) (ver p. 19).

- [73] L. T. Coutrim, E. M. Bittar, F. Stavale, F. Garcia, E. Baggio-Saitovitch, M. Abbate, R. J. O. Mossaneck, H. P. Martins, D. Tobia, P. G. Pagliuso e L. Bufaiçal, "Compensation temperatures and exchange bias in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoIrO}_6$ ", *Phys. Rev. B* **93**, 174406 (2016) (ver p. 19).
- [74] H. P. Martins, R. J. O. Mossaneck, X. Martí, F. Sánchez, J. Fontcuberta e M. Abbate, "Mn 3d bands and Y-O hybridization of hexagonal and orthorhombic YMnO_3 thin films", *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 295501 (2017) (ver p. 19).
- [75] F. K. Patterson, C. W. Moeller e R. Ward, "Magnetic Oxides of Molybdenum(V) and Tungsten(V) with the Ordered Perovskite Structure", *Inorg. Chem.* **387**, 1962–1964 (1963) (ver p. 21).
- [76] F. S. Galasso, F. C. Douglas e R. J. Kasper, "Relationship Between Magnetic Curie Points and Cell Sizes of Solid Solutions with the Ordered Perovskite Structure", *J. Chem. Phys.* **44**, 1672–1674 (1966) (ver p. 21).
- [77] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi e Y. Tokura, "Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Phys. Rev. B* **61**, 422–427 (2000) (ver pp. 21, 22, 24, 62, 68).
- [78] T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakizaki, H. Nakajima, O. Morimoto, S. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada e Y. Aiura, "Half-metallic density of states in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ due to Hund's rule coupling", *Phys. Rev. B* **66**, 035112 (2002) (ver pp. 21, 24, 53, 56, 62, 63, 65).
- [79] J. M. D. Coey, M. Viret e S. von Molnár, "Mixed-valence manganites", *Adv. Phys.* **48**, 167–293 (1999) (ver p. 22).
- [80] Y.-H. Huang, R. I. Dass, Z.-L. Xing e J. B. Goodenough, "Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells", *Science* **312**, 254–257 (2006) (ver p. 22).
- [81] D. A. Osinkin, S. M. Beresnev e N. I. Lobachevskaya, "Symmetrical solid oxide fuel cell with strontium ferrite-molybdenum electrodes", *Russian J. Electrochem.* **53**, 665–669 (2017) (ver p. 22).
- [82] M. A. Green, A. Ho-Baillie e H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells", *Nat. Photonics* **8**, 506–514 (2014) (ver p. 22).
- [83] Y. Li, B. Hu, C. Xia, W. Q. Xu, J. P. Lemmon e F. Chen, "A novel fuel electrode enabling direct CO_2 electrolysis with excellent and stable cell performance", *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* **5**, 20833–20842 (2017) (ver p. 22).
- [84] K. Zhu, T. Wu, M. Li, R. Lu, X. Zhu e W. Yang, "Perovskites decorated with oxygen vacancies and Fe-Ni alloy nanoparticles as high-efficiency electrocatalysts for the oxygen evolution reaction", *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* **5**, 19836–19845 (2017) (ver p. 22).
- [85] D. Niebieskikwiat, R. D. Sánchez, A. Caneiro, L. Morales, M. Vásquez-Mansilla, F. Rivadulla e L. E. Hueso, "High-temperature properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite: Electrical resistivity, magnetic susceptibility, and ESR", *Phys. Rev. B* **62**, 3340–3345 (2000) (ver pp. 23, 24, 51, 62).
- [86] A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh e T. Venkatesan, "Octahedral cation site disorder effects on magnetization in double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Monte Carlo simulation study", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 537 (1999) (ver pp. 24, 52).
- [87] L. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez e J. Fontcuberta, "Cationic ordering control of magnetization in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 781–783 (2001) (ver pp. 24, 51, 52).

- [88] M. S. Moreno, J. E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sánchez, A. de Siervo, R. Landers e G. Zampieri, "Electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Physica B Condens. Matter* **320**, 43–46 (2002) (ver p. 24).
- [89] M. S. Moreno, J. E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sánchez, A. de Siervo, R. Landers e G. Zampieri, "Fe and Mo Valences in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Solid State Commun.* **120**, 161–164 (2001) (ver pp. 24, 25, 53, 64).
- [90] J. H. Kim, S. C. Wi, S. Yoon, B. J. Suh, J. S. Kang, S. W. Han, K. H. Kim, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Suga *et al.*, "Photoemission and X-ray absorption spectroscopy study of magnetoresistive double perovskite oxides", *J. Korean Phys. Soc* **43**, 416–422 (2003) (ver pp. 24, 53).
- [91] T. Saitoh, M. Nakatake, H. Nakajima, O. Morimoto, A. Kakizaki, S. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada e Y. Aiura, "Electronic structure of $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ ", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144–147**, 601–603 (2005) (ver p. 24).
- [92] K. Kuepper, M. Kadiroglu, A. V. Postnikov, K. C. Prince, M. Matteucci, V. R. Galakhov, H. Hesse, G. Borstel e M. Neumann, "Electronic structure of highly ordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: XPS and XES studies", *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 4309–4317 (2005) (ver p. 24).
- [93] J.-S. Kang, J. H. Kim, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Suga, S. W. Han, K. H. Kim, T. Muro, Y. Saitoh, C. Hwang, C. G. Olson, B. J. Park, B. W. Lee, J. H. Shim, J. H. Park e B. I. Min, "Bulk-sensitive photoemission spectroscopy of A_2FeMoO_6 double perovskites SrBa", *Phys. Rev. B* **66**, 113105 (2002) (ver pp. 24, 53).
- [94] J. Navarro, J. Fontcuberta, M. Izquierdo, J. Avila e M. C. Asensio, "Curie-temperature enhancement of electron-doped $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ perovskites studied by photoemission spectroscopy", *Phys. Rev. B* **69**, 115101 (2004) (ver pp. 24–26).
- [95] Y. Moritomo, H. Kusuya, T. Akimoto e A. Machida, "Room-Temperature Magnetoresistance in Fe-Site-Substituted $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L360–L362 (2000) (ver p. 24).
- [96] J. Herrero-Martín, G. Subías, J. Blasco, J. García e M. C. Sánchez, "X-ray absorption spectroscopic study on A_2FeReO_6 double perovskites", *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 4963 (2005) (ver p. 24).
- [97] A. Di Trollo, R. Larciprete, A. M. Testa, D. Fiorani, P. Imperatori, S. Turchini e N. Zema, "Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films: Growth, structure, and magnetic behavior", *J. Appl. Phys.* **100**, 013907 (2006) (ver pp. 24, 53).
- [98] J. Lindén, T. Yamamoto, M. Karppinen, H. Yamauchi e T. Pietari, "Evidence for valence fluctuation of Fe in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-w}$ double perovskite", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2925 (2000) (ver pp. 24, 53).
- [99] S. Ray, A. Kumar, D. D. Sarma, R. Cimino, S. Turchini, S. Zennaro e N. Zema, "Electronic and magnetic structures of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 097204 (2001) (ver p. 24).
- [100] M. Besse, V. Cros, A. Barthélémy, H. Jaffrès, J. Vogel, F. Petroff, A. Mirone, A. Tagliaferri, P. Bencok, P. Decorse, P. Berthet, Z. Szotek, W. M. Temmerman, S. S. Dhesi, N. B. Brookes, A. Rogalev e A. Fert, "Experimental evidence of the ferrimagnetic ground state of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ probed by X-ray magnetic circular dichroism", *Europhys. Lett.* **60**, 608–614 (2002) (ver pp. 24, 53).
- [101] B.-G. Park, Y.-H. Jeong, J.-H. Park, J. H. Song, J.-Y. Kim, H.-J. Noh, H.-J. Lin e C. Chen, "Physical properties and electronic evolution of $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$)", *Phys. Rev. B* **79**, 035105 (2009) (ver p. 24).
- [102] B. Martínez, J. Navarro, L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, J. Navarro e L. Balcells, "Electronic transfer in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ perovskites", *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 10515–10521 (2000) (ver pp. 24, 53).

- [103] B. García-Landa, C. Ritter, M. R. R. Ibarra, J. Blasco, P. A. A. Algarabel, R. Mahendiran e J. García, "Magnetic and magnetotransport properties of the ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Solid State Commun.* **110**, 435–438 (1999) (ver pp. 24, 53).
- [104] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, M. Alouani e A. Delin, "Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Ab initio calculations", *Phys. Rev. B* **75**, 220404 (2007) (ver pp. 24, 53).
- [105] B. Jurca, J. Berthon, N. Dragoe e P. Berthet, "Influence of successive sintering treatments on high ordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite properties", *J. Alloys Compd.* **474**, 416–423 (2009) (ver p. 24).
- [106] P. Sanyal, H. Das e T. Saha-Dasgupta, "Evidence of kinetic-energy-driven antiferromagnetism in double perovskites: A first-principles study of La-doped $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Phys. Rev. B* **80**, 224412 (2009) (ver pp. 24, 25).
- [107] A. Kahoul, A. Azizi, S. Colis, D. Stoeffler, R. Moubah, G. Schmerber, C. Leuvrey e A. Dinia, "Effect of La doping on the properties of $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ double perovskite", *J. Appl. Phys.* **104**, 123903 (2008) (ver p. 25).
- [108] J. Navarro, C. Frontera, L. Balcells, B. Martínez e J. Fontcuberta, "Raising the Curie temperature in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskites by electron doping", *Phys. Rev. B* **64**, 092411 (2001) (ver p. 25).
- [109] Y. Moritomo, S. Xu, T. Akimoto, A. Machida, N. Hamada, K. Ohoyama, E. Nishibori, M. Takata e M. Sakata, "Electron doping effects in conducting $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Phys. Rev. B* **62**, 14224–14228 (2000) (ver p. 25).
- [110] J. Navarro, J. Nogués, J. S. Muñoz e J. Fontcuberta, "Antisites and electron-doping effects on the magnetic transition of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite", *Phys. Rev. B* **67**, 174416 (2003) (ver pp. 25, 26, 53).
- [111] C. Frontera, D. Rubi, J. Navarro, J. L. García-Muñoz, J. Fontcuberta e C. Ritter, "Effect of band filling and structural distortions on the Curie temperature of Fe-Mo double perovskites", *Phys. Rev. B* **68**, 012412 (2003) (ver p. 26).
- [112] T. Saitoh, M. Nakatake, H. Nakajima, O. Morimoto, A. Kakizaki, S. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada e Y. Aiura, "Unusual electron-doping effects in $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ observed by photoemission spectroscopy", *Phys. Rev. B* **72**, 45107 (2005) (ver p. 26).
- [113] L. V. Mogni, F. D. Prado, G. J. Cuello e A. Caneiro, "Study of the Crystal Chemistry of the $n = 2$ Ruddlesden-Popper Phases $\text{Sr}_3\text{FeMO}_{6+\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$, and Ni) Using in Situ High Temperature Neutron Powder Diffraction", *Chem. Mater.* **21**, 2614–2623 (2009) (ver p. 26).
- [114] L. Mogni, F. Prado, A. Caneiro e A. Manthiram, "High temperature properties of the $n=2$ Ruddlesden-Popper phases $(\text{La},\text{Sr})_3(\text{Fe},\text{Ni})_2\text{O}_{7-\delta}$ ", *Solid State Ionics* **177**, 1807–1810 (2006) (ver pp. 26, 82).
- [115] F. de Groot e A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, *Advances in Condensed Matter Science* (CRC Press, 2008) (ver pp. 28, 30, 32).
- [116] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th edition (Clarendon Press, fev. de 1982) (ver p. 28).
- [117] J. J. Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics*, 1st (Addison-Wesley, jan. de 1967) (ver pp. 29, 30).
- [118] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 3rd (Wiley, dez. de 1997) (ver pp. 29, 30).
- [119] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloe, *Quantum Mechanics*, vol. 2 (Wiley, nov. de 1992) (ver p. 30).

- [120] P. D. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Advanced Texts in Physics (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003) (ver pp. 32, 34, 35).
- [121] Wikimedia Commons, *PES-Schema*, [Online; Imagem modificada; original por David Schrupp; SVG-Umsetzung Cepheiden; distribuída sob CC BY-SA 2.0 DE. Acessado em 18 de abril de 2018.], 2009 (ver p. 33).
- [122] C. S. Fadley, "Photoelectric cross sections and multi-electron transitions in the sudden approximation", *Chem. Phys. Lett.* **25**, 225–230 (1974) (ver p. 34).
- [123] R. Manne e T. Åberg, "Koopmans' theorem for inner-shell ionization", *Chem. Phys. Lett.* **7**, 282–284 (1970) (ver p. 34).
- [124] L. Hedin, J. Michiels e J. Inglesfield, "Transition from the adiabatic to the sudden limit in core-electron photoemission", *Phys. Rev. B* **58**, 15565–15582 (1998) (ver p. 34).
- [125] J. J. Yeh e I. Lindau, "Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ ", *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1–115 (1985) (ver pp. 34, 66).
- [126] M. P. Seah e W. A. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids", *Surf. Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979) (ver p. 35).
- [127] S. Tanuma, C. J. Powell e D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range", *Surf. Interface Anal.* **43**, 689–713 (2011) (ver p. 35).
- [128] L. C. Davis e L. A. Feldkamp, "Resonant photoemission involving super-Coster-Kronig transitions", *Phys. Rev. B* **23**, 6239–6253 (1981) (ver pp. 36, 37, 66).
- [129] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, H. Eskes, G. A. Sawatzky e R. L. Johnson, "Resonant photoemission study of the electronic structure of CuO and Cu₂O", *Phys. Rev. B* **42**, 2268–2274 (1990) (ver pp. 36, 66).
- [130] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigné, J. Lecante, K. P. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Pétrouff e L. M. Falicov, "Resonant Photoemission in Nickel Metal", *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1632–1635 (1977) (ver pp. 36, 66).
- [131] L. C. Davis, "Theory of resonant photoemission spectra of 3d transition-metal oxides and halides", *Phys. Rev. B* **25**, 2912–2915 (1982) (ver pp. 39, 41).
- [132] A. Fujimori, F. Minami e S. Sugano, "Multielectron satellites and spin polarization in photoemission from Ni compounds", *Phys. Rev. B* **29**, 5225–5227 (1984) (ver pp. 39, 41).
- [133] J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper e G. A. Sawatzky, "Electronic structure of Li-doped NiO", *Phys. Rev. B* **45**, 1612–1622 (1992) (ver p. 40).
- [134] J. C. Slater e G. F. Koster, "Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem", *Phys. Rev.* **94**, 1498–1524 (1954) (ver pp. 40, 45).
- [135] R. J. O. Mossaneck, I. Preda, M. Abbate, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro, A. Vollmer, A. Gutiérrez e L. Soriano, "Investigation of surface and non-local screening effects in the Ni 2p core level photoemission spectra of NiO", *Chem. Phys. Lett.* **501**, 437–441 (2011) (ver p. 41).
- [136] R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno e F. C. Vicentin, "Evolution of the spectral weight in the Mott-Hubbard series SrVO₃-CaVO₃-LaVO₃-YVO₃", *Phys. Rev. B* **78**, 075103 (2008) (ver pp. 41, 65).
- [137] J. Kanamori, "Electron correlation and ferromagnetism of transition metals", *Progr. Theoret. Phys.* **30**, 275–289 (1963) (ver p. 43).
- [138] B. H. Brandow, "Electronic structure of Mott insulators", *Adv. Phys.* **26**, 651–808 (1977) (ver p. 43).

- [139] G. Racah, “Theory of Complex Spectra. II”, *Phys. Rev.* **62**, 438–462 (1942) (ver p. 43).
- [140] E. U. Condon e G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, 1951) (ver p. 43).
- [141] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas e G. A. Sawatzky, “Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides”, *Phys. Rev. B* **23**, 4369–4380 (1981) (ver p. 43).
- [142] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, Y. Tokura e M. Onoda, “Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra”, *Phys. Rev. B* **53**, 1161–1170 (1996) (ver p. 45).
- [143] M. W. Haverkort, M. Zwierzycki e O. K. Andersen, “Multiplet ligand-field theory using Wannier orbitals”, *Phys. Rev. B* **85**, 165113 (2012) (ver p. 46).
- [144] M. W. Haverkort, G. Sangiovanni, P. Hansmann, A. Toschi, Y. Lu e S. Macke, “Bands, resonances, edge singularities and excitons in core level spectroscopy investigated within the dynamical mean-field theory”, *EPL* **108**, 57004 (2014) (ver p. 46).
- [145] Y. Lu, M. Höppner, O. Gunnarsson e M. W. Haverkort, “Efficient real-frequency solver for dynamical mean-field theory”, *Phys. Rev. B* **90**, 085102 (2014) (ver p. 46).
- [146] P. Hohenberg e W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964) (ver p. 46).
- [147] W. Kohn e L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965) (ver pp. 46, 47).
- [148] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996) (ver pp. 47, 62).
- [149] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou e K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008) (ver p. 47).
- [150] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha e K. Schwarz, “Electronic structure of the mixed valence system $(\text{YM})_2\text{BaNiO}_5$ (M = Ca, Sr)”, *Phys. Rev. B* **63**, 235114 (2001) (ver p. 48).
- [151] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk e G. A. Sawatzky, “Density-functional theory and NiO photoemission spectra”, *Phys. Rev. B* **48**, 16929–16934 (1993) (ver pp. 48, 62).
- [152] M. T. Czyżyk e G. A. Sawatzky, “Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 ”, *Phys. Rev. B* **49**, 14211–14228 (1994) (ver p. 48).
- [153] V. I. Anisimov, J. Zaanen e O. K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”, *Phys. Rev. B* **44**, 943–954 (1991) (ver p. 48).
- [154] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka e J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria (2001) (ver p. 48).
- [155] C. Ambrosch-Draxl e J. O. Sofo, “Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method”, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 1–14 (2006) (ver p. 48).
- [156] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory”, *Phys. Rev. B* **12**, 3060–3083 (1975) (ver p. 48).
- [157] E. Sjöstedt, L. Nordström e D. J. Singh, “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method”, *Solid State Commun.* **114**, 15–20 (2000) (ver p. 48).

- [158] J. C. Slater, "Wave Functions in a Periodic Potential", *Phys. Rev.* **51**, 846–851 (1937) (ver p. 48).
- [159] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2013 (ver p. 49).
- [160] O. Chmaissem, R. Kruk, B. Dabrowski, D. Brown, X. Xiong, S. Kolesnik, J. Jorgensen e C. Kimball, "Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Phys. Rev. B* **62**, 14197–14206 (2000) (ver pp. 51, 62).
- [161] M. Abbate, F. C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M. C. Rocha e H. Tolentino, "The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results", *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 964–972 (1999) (ver p. 52).
- [162] K. Kuepper, I. Balasz, H. Hesse, A. Winiarski, K. C. Prince, M. Matteucci, D. Wett, R. Szargan, E. Burzo e M. Neumann, "Electronic and magnetic properties of highly ordered $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Phys. Status Solidi A* **201**, 3252–3256 (2004) (ver p. 53).
- [163] S. Ray, P. Mahadevan, A. Kumar, D. D. Sarma, R. Cimino, M. Pedio, L. Ferrari e A. Pesci, "Strong correlation effects in the electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Phys. Rev. B* **67**, 085109 (2003) (ver p. 53).
- [164] M. García-Hernández, J. L. Martínez, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais e J. A. Alonso, "Finding universal correlations between cationic disorder and low field magnetoresistance in FeMo double perovskite series", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2443–2446 (2001) (ver p. 53).
- [165] D. Stoeffler e S. Colis, "Oxygen vacancies or/and antisite imperfections in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskites: an ab initio investigation", *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 6415 (2005) (ver p. 53).
- [166] K. Kuepper, M. Raekers, C. Taubitz, H. Hesse, M. Neumann, A. T. Young, C. Piamonteze, F. Bondino e K. C. Prince, "Fe valence state of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ probed by x-ray absorption spectroscopy: The sample age matters", *J. Appl. Phys.* **104**, 036103 (2008) (ver p. 53).
- [167] A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda e M. Takano, "Electronic structure of $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$ and related Fe perovskite oxides", *Phys. Rev. B* **45**, 1561–1570 (1992) (ver p. 54).
- [168] M. Imada, A. Fujimori e Y. Tokura, "Metal-insulator transitions", *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039–1263 (1998) (ver pp. 54, 82).
- [169] M. O. Krause e J. H. Oliver, "Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ X-ray lines and several KLL Auger lines", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329–338 (1979) (ver pp. 54, 60).
- [170] R. Eguchi, M. Taguchi, M. Matsunami, K. Horiba, K. Yamamoto, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, I. H. Inoue, Y. Muraoka, Z. Hiroi e S. Shin, "Electronic structure of configuration vanadium oxides studied by soft X-ray and hard X-ray photoemission spectroscopy", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156–158**, 421–425 (2007) (ver p. 65).
- [171] H.-J. Noh, B. J. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, H.-J. Lin, C. T. Chen, Y. S. Lee, K. Yamaura e E. Takayama-Muromachi, "Comparative study of the electronic structures of SrMO_3 (M = Ti, V, Mn, Fe, and Co; M = Zr, Mo, Ru, and Rh) by O 1s x-ray absorption spectroscopy", *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 485208 (2008) (ver pp. 67–70).

Anexos

ANEXO A

J. Alloys Compd. 640, 511 (2015)

H. P. Martins, F. Prado, A. Caneiro, F. C. Vicentin,

D. S. Chaves, R. J. O. Mossaneck, e M. Abbate

X-ray absorption study of the Fe and Mo valence states in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcomX-ray absorption study of the Fe and Mo valence states in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ H.P. Martins^{a,*}, F. Prado^b, A. Caneiro^c, F.C. Vicentin^d, D.S. Chaves^d, R.J.O. Mossaneck^a, M. Abbate^a^a Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil^b Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Av. Leandro N. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina^c Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Ezequiel Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina^d Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CNPEM, Caixa Postal 6192, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 February 2015

Received in revised form 1 April 2015

Accepted 3 April 2015

Available online 9 April 2015

Keywords:

X-ray absorption

 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Electronic structure

ABSTRACT

We studied the Fe and Mo valence states in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ using X-ray absorption spectroscopy. The experimental results were analyzed using atomic multiplet plus crystal field calculations. The analysis indicates that the Fe ions present a fairly ionic Fe^{3+} ($3d^5$) valence, and that the Mo ions are in a strongly covalent Mo^{5+} ($4d^1$) state. The presence of Fe ions in a 2+ valence state can be excluded from the Fe- $L_{2,3}$ spectrum. These results can be understood taking into account the relative energy of the d -levels, the relative strength of the $M-d-O$ p mixing, and the exchange stabilization of the Fe^{3+} ion.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The ordered double perovskite oxide $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ is half metallic and ferromagnetic with $T_C \approx 410\text{--}450\text{ K}$ [1,2]. This material presents a relatively large magnetoresistance (MR) at room temperature and low magnetic field [1,2]. The lack of MR in a well ordered single-crystal suggests that intergrain tunneling dominates this effect [1,2]. The high spin polarization of the carriers might be used for the development of spintronic devices [3,4]. To understand the physical properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ is necessary to study its electronic structure [5].

The starting point to understand the electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ is the valence of the metal ions. In the parent SrFeO_3 and SrMoO_3 compounds, the Fe and Mo ions are both in a formal 4+ valence state. When these two materials are mixed to form $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ the charge between the metal ions is adjusted. The main questions that arise are: (a) How much charge is transferred? (b) Which ion acts as a donor in this case? (c) What is the influence of covalence?

The above questions were already studied using different experimental and theoretical techniques [6–9]. Despite these extensive efforts, there is not a consensus on the valence state of the Fe and Mo ions yet. In the case of Fe, for example, there are reports of a 2+ valence [10], of a mixed valence 2+/3+ state [11–14], and of a 3+ valence [15–17]. In the case of the Mo ion,

the reported valence state ranges, accordingly, from 6+ [10], to 6+/5+ [11–14], and 5+ [15–17].

The origin of the discrepancies in the determination of the valence state of the metal ions is not clear. The differences might be due to the presence of disorder (antisites) or even to a secondary phase. The oxygen stoichiometry or aging effects could be also contributing to generate variations. The survey of the literature above indicates that additional work in this area would be certainly desirable. To this end, we studied a well ordered and stoichiometric $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sample using X-ray absorption.

X-ray absorption spectroscopy is a powerful tool to study the valence of transition metal oxides [18]. The Fe- $L_{2,3}$ and Mo- L_3 X-ray absorption spectra are dominated by strong multiplet effects. The shape of the multiplet is directly related to the valence state of the corresponding metal ion [19]. The O-K X-ray absorption reflects, via hybridization, the metal states in the conduction band [20]. The experimental results will be analyzed using atomic multiplet plus crystal field calculations [21].

2. Experimental details

The polycrystalline $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sample was synthesized using the standard solid state reaction method. First, the corresponding reagents were ground and calcinated in air at 950 °C for 24 h. Then, the resulting powder was reduced in flowing 1% H_2 -Ar gas at 1050 °C for 1 h. Finally, the product was ground, pressed into pellets, and sintered in a vacuum at 1200 °C for 12 h.

The powder XRD diagram confirmed that the material was in a pure single-phase. The Rietveld refinement gave a tetragonal structure with $a = 5.5761\text{ Å}$ and $c = 7.9078\text{ Å}$. The relative intensity of the (101) reflection showed that the concentration of antisites was less than 3% [22]. The sample was stored in a glass tube filled with Ar and measured promptly to prevent aging effects.

* Corresponding author. Tel.: +55 (41)3361 3004.

E-mail address: henrique@fisica.ufpr.br (H.P. Martins).

The measurements were made at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) in Campinas (Brazil). The Mo- L_3 X-ray absorption spectrum was taken at the SXS beamline [23]. The energy resolution at 2520 eV with the Si(111) crystals was approximately 0.5 eV. The photon energy scale was calibrated using the Si-K X-ray absorption edge. The base pressure in the SXS experimental chamber was around 1×10^{-9} mbar.

The Fe- $L_{2,3}$ and O-K X-ray absorption spectra were measured at the SGM beamline. The energy resolution at 530 eV was set to approximately 0.5 eV. The base pressure in the SGM experimental chamber was about 1×10^{-9} mbar. The photon energy scale was calibrated using the peak position of reference samples. All the spectra were acquired at room temperature using the total electron yield mode. The sample was repeatedly scraped with a diamond file to remove surface contamination.

3. Calculation details

The metal- L X-ray absorption was calculated using an atomic multiplet plus crystal field program [21]. First, the program calculated the transition energies and intensities using the Hartree-Fock method. Then, the program projected the atomic results in octahedral crystal field symmetry. The crystal field parameter $10Dq$ was adjusted to get the best agreement with the experiment. The Slater integrals were reduced to 80% of their values to take into account intra-atomic screening.

The calculated spectra were broadened with Gaussian functions to simulate the experimental resolution, and with Lorentzian functions to account for the finite lifetime of the corresponding core hole [24]. Further, the energy scale of the calculation was shifted to give the best agreement with the experiment. Finally, the calculations were normalized to the maximum and mounted on an integral background.

The oxygen-K X-ray absorption reflects, via the M d -O p hybridization, the unoccupied states of the Fe and Mo ions. These states were calculated turning off the $2p$ spin-orbit coupling and the $2p$ - $3d$ interactions [25]. The Fe and Mo contributions were weighted according to the number of d -holes in each case. The energy scale was adjusted to take into account the binding energy of the O $1s$ core level.

The ionic calculations consider only the single ionic $d^n \rightarrow p^5 d^{n+1}$ X-ray absorption channel. The covalent calculations include also charge transfer effects from the ligand to the metal ions [21]. This is performed using the configuration interaction method in the initial and final states [21]. The initial state is expanded in the ionic d^n plus the charge transfer $d^{n+1}\underline{L}$ configurations (where \underline{L} denotes an O $2p$ hole). Similar charge transfer configurations are used in the final state of the X-ray absorption process [21].

The model parameters used in the covalent calculation are: the charge transfer energy Δ , the Mott-Hubbard repulsion U , and the M d -O p hybridization T_σ . The subsidiary parameters used in these calculations are: the core-hole potential $Q = 1.2 U$, and the M d -O p

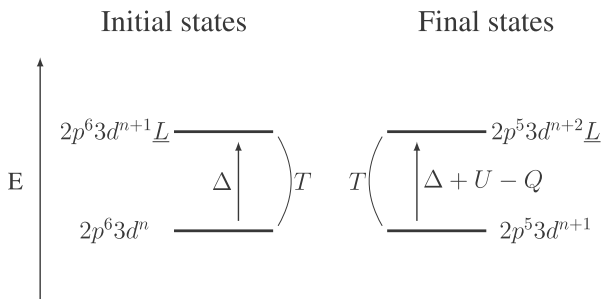


Fig. 1. Energy levels of the different configuration in the initial and final states of the Fe- $L_{2,3}$ X-ray absorption, where \underline{L} denotes an O $2p$ hole. The energy levels are given in terms of the charge transfer energy Δ , the Mott-Hubbard repulsion U , the Fe $3d$ -O $2p$ hybridizations T , and the core-hole potential $Q = 1.2 U$ [21].

hybridization $T_\pi = T_\sigma/2$. These model parameters were obtained from interpolation and extrapolation of the available data [26]. Fig. 1 shows the influence of the model parameters in the energy levels of the different configurations in the initial and final states.

4. Results and discussion

4.1. Fe- $L_{2,3}$ X-ray absorption

Fig. 2 compares the experimental Fe- $L_{2,3}$ X-ray absorption spectrum with the ionic Fe $^{2+}$ -Fe $^{6+}$ calculations. It is worth noting that the experimental spectrum is in agreement with previous reports [6]. The spectrum is split into the L_3 ($2p_{3/2}$) part and the L_2 ($2p_{1/2}$) region by spin-orbit interactions. The L_3 part is composed by the shoulder A around 711 eV, the main peak B at 712 eV, and the tail C about 716 eV. On the other hand, the L_2 region presents a doublet with a peak D at 724 eV and a peak E at 726 eV. The branching ratio of the experimental spectrum, defined by $I(L_3)/[I(L_2)+I(L_3)]$, is about 0.73.

The calculations in Fig. 1 assume an ionic state from a Fe $^{2+}$ ($3d^6$) to a Fe $^{6+}$ ($3d^2$) configuration. The crystal field splitting was set to $10Dq = 1.2$ eV and the Slater integrals were scaled down to 80%. The width of the Gaussian function was 0.7 eV, whereas the width of the Lorentzian function was 0.4 eV.

The comparison with the calculation indicates that the Fe ions in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ are in a Fe $^{3+}$ ($3d^5$) state. In particular, the calculated Fe $^{3+}$ spectrum reproduces the shoulder A, the main peak B, and the

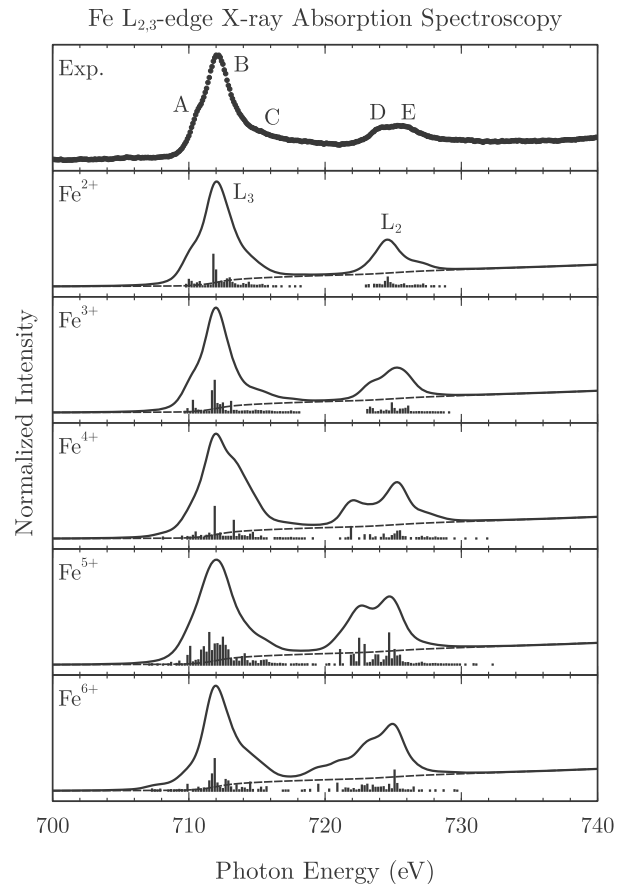


Fig. 2. Experimental Fe- $L_{2,3}$ X-ray absorption spectrum compared to the ionic Fe $^{2+}$ -Fe $^{6+}$ multiplet calculations. The calculated Fe $^{3+}$ spectrum reproduces the energy position and intensity of all the features in the experiment.

tail C, as well as the double peak structure D and E. The branching ratio in the spectrum is very sensitive to the coupling of the Fe 3d electrons [27]. Thus, it can be also used to study the electronic structure of the corresponding Fe ions. In this case, the calculated branching ratio for Fe³⁺, about 0.74, is in agreement with the experiment, around 0.73.

The shape of the multiplet in the other ionic state calculations cannot explain the experimental spectrum. In particular, the Fe²⁺ state can be ruled out because the calculated L_2 part does not reproduce the doublet D and E. In addition, the calculated branching ratio for Fe²⁺, around 0.77, is in disagreement with the experiment, about 0.73. On the other hand, the Fe⁴⁺–Fe⁶⁺ calculations present discrepancies either in the L_3 or in the L_2 region of the spectra. Finally, the calculated branching ratio for Fe⁴⁺, Fe⁵⁺ and Fe⁶⁺, around 0.68, 0.60 and 0.58, also deviates from the observed value, about 0.73.

4.2. Mo- L_3 X-ray absorption

Fig. 3 compares the experimental Mo- L_3 X-ray absorption spectrum with the ionic Mo⁶⁺–Mo²⁺ calculations. To the best of our knowledge, there is not any previous report of the Mo- L_3 edge in Sr₂FeMoO₆. The spectrum is again split into the L_3 ($2p_{3/2}$) part and L_2 ($2p_{1/2}$) region by spin–orbit interactions. The L_3 part is formed by a doublet with a peak A around 2525 eV and a peak B about 2527 eV. The L_2 region of the spectrum appears at much higher energies, about 2635 eV, and will not be discussed here.

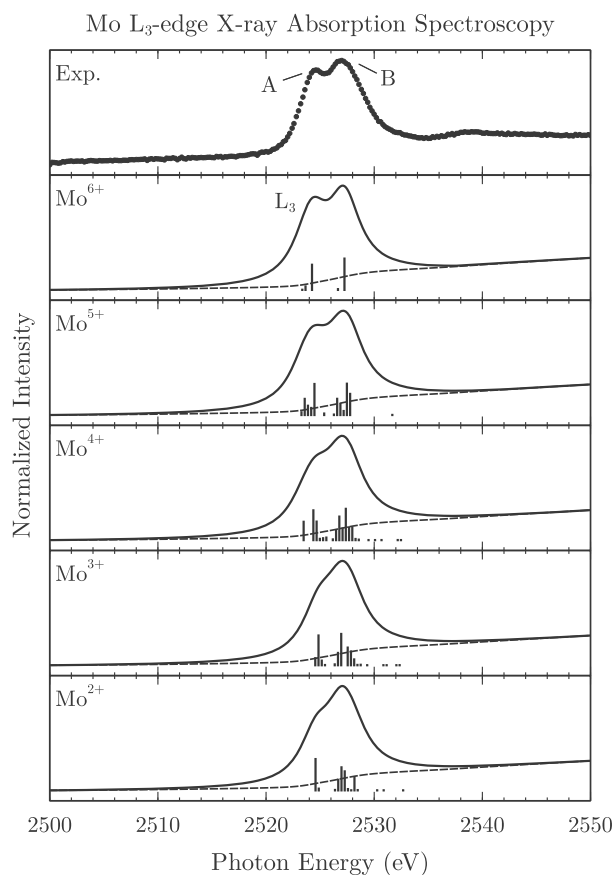


Fig. 3. Experimental Mo- L_3 X-ray absorption spectrum compared to the ionic Mo⁶⁺–Mo²⁺ multiplet calculations. The calculated Mo⁵⁺ spectrum reproduces the energy position and intensity of all the features in the experiment, although the calculated Mo⁶⁺ spectrum cannot be ruled out completely.

The atomic multiplet calculations assume an ionic state from a Mo⁶⁺ ($4d^0$) to a Mo²⁺ ($4d^4$) configuration. Please note that the ordering complements the sequence of the Fe calculations, ensuring that the overall ionic charge of a Fe/Mo metal pair is 8+. The crystal field parameter $10Dq$ was set at 3.3 eV and the Slater integrals were normalized to 80%. The width of the Gaussian function was 0.5 eV, whereas the width of the Lorentzian function was 1.7 eV.

At first sight, all the calculations reproduce the doublet structure with the A and B peaks. But a closer scrutiny evidences that the Mo²⁺, Mo³⁺, and Mo⁴⁺ calculated spectra do not reproduce the experiment. In particular, these calculations underestimate the energy separation and the relative intensity of the first peak A. The best agreement with the experimental data is obtained for the calculated Mo⁵⁺ ($4d^1$) spectrum. However, the calculation for Mo⁶⁺ cannot be ruled out completely, because the intensity ratio and the energy separation are similar. Therefore, this result alone is not able to distinguish the valence state of the Mo ions in Sr₂FeMoO₆.

4.3. O-K X-ray absorption

Fig. 4 compares the experimental O-K X-ray absorption spectrum with the ionic Fe²⁺–Mo⁶⁺ to Fe⁶⁺–Mo²⁺ unoccupied states. First of all, we note that the experimental spectrum is in agreement

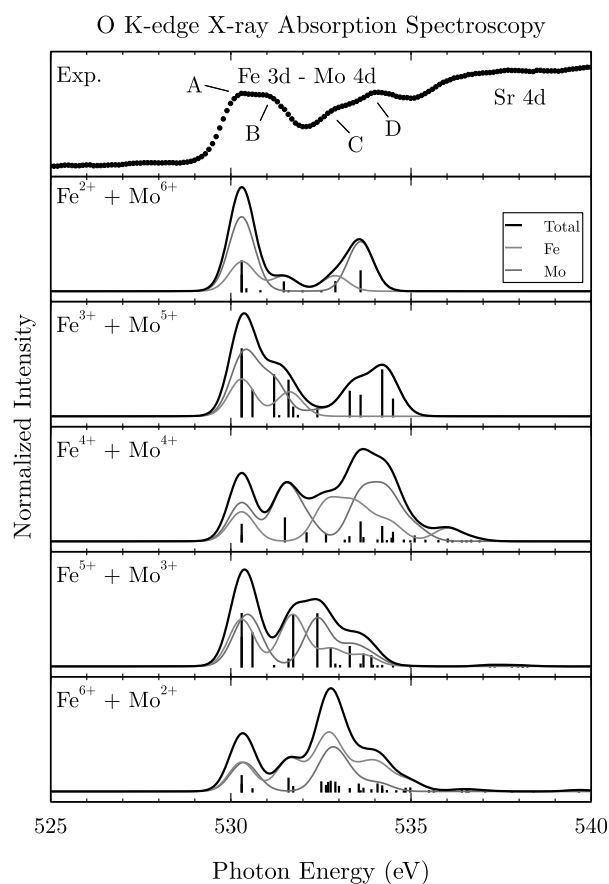


Fig. 4. Experimental O-K X-ray absorption spectrum compared to the ionic Fe²⁺–Mo⁶⁺ to Fe⁶⁺–Mo²⁺ unoccupied states. The total calculated spectrum was obtained as a linear combination of the individual Fe and Mo contributions, weighted by the corresponding number of electron holes. The calculated Fe³⁺–Mo⁵⁺ spectrum reproduces the energy position and relative intensities of all structures in the experimental spectrum, with the exception of the intensity of the leading peak A.

with previous results [28]. In principle, the O-K spectrum would correspond just to $1s \rightarrow 2p$ transitions; but through the O $2p$ -M nd hybridization it reflects the unoccupied metal states [20]. The structures from 530 to 535 eV maps the unoccupied Fe $3d$ and Mo $4d$ states, whereas the unoccupied Sr $4d$ states appear at higher energies, from 535 to 540 eV.

The main structures are the leading peak A, around 530.5 eV, the shoulder B, about 531.5 eV, and the doublet C and D, at 533.5 and 534.5 eV, respectively. The Fe $3d$ and Mo $4d$ unoccupied electronic states are mixed throughout these structures. The structures A and B are related to the Mo t_{2g} states, whereas the structures C and D correspond to the Mo e_g bands, see below. On the other hand, the minority Fe t_{2g} states contribute to the leading peak A, whereas the minority Fe e_g weight appears at the shoulder B, see below.

The crystal field splitting $10Dq$ corresponds to the energy difference between the t_{2g} and e_g states. The effective value of $10Dq$ obtained from the O-K spectrum is around 3.0 eV for Mo and about 1.0 eV for Fe. Please note here that these values are in line with those used in the calculation of the Fe- $L_{2,3}$ and Mo- L_3 spectra.

The atomic multiplet calculations assume an ionic state from a Fe^{2+} - Mo^{6+} to a Fe^{6+} - Mo^{2+} combination. These combinations were chosen so as to ensure that the overall valence state of the Fe/Mo metal pair is $8+$. The crystal field parameters and Slater integrals were set to the same values used in the Fe $L_{2,3}$ and Mo L_3 calculations. The total spectrum was obtained as a linear combination of the individual Fe and Mo contributions, weighted by the corresponding number of electron holes in each case. The width of the Gaussian function was 0.5 eV, whereas the width of the Lorentzian function was 0.2 eV. The calculated energy transitions were aligned to the position of the leading peak in the experiment.

The comparison with the calculations confirms that the Fe/Mo ions in Sr_2FeMoO_6 are in a Fe^{3+} - Mo^{5+} state. In particular, the calculated Fe^{3+} - Mo^{5+} spectrum reproduces the leading peak A, the shoulder B, and the doublet C and D. Please note here, that the assignments of the features in the O-K spectrum were already given above. The calculation explains the energy position of the different structures in the spectrum, although it overestimates the relative intensity of the leading peak. The discrepancy is a consequence of the ionic character of this calculation; the calculation including covalence effects below presents a better agreement in the relative intensity.

The other ionic calculations fail to explain the distribution of spectral weight in the experimental spectrum. In particular, the Fe^{2+} - Mo^{6+} calculation do not reproduce the shoulder B and the doublet structure C and D. On the other hand, the Fe^{4+} - Mo^{4+} to Fe^{6+} - Mo^{2+} calculations cannot explain the C and D features. Interestingly enough, the O-K X-ray absorption spectrum is very sensitive to the unoccupied Fe $3d$ and Mo $4d$ states, and provides a more detailed information on the valence state of the Mo ion than the Mo- L_3 spectrum.

4.4. Covalence effects

The ionic calculations above show that the metal ions in the Sr_2FeMoO_6 compound are in a Fe^{3+} - Mo^{5+} state. However, it is expected that covalence effects should play an important role in this kind of materials. This is particularly true in the case of the O-K X-ray absorption spectrum, where the unoccupied metal states are reflected due to the O $2p$ -M nd hybridization. For this reason, we present below the corresponding calculations including these covalence effects.

Fig. 5 compares the experimental Fe- $L_{2,3}$ X-ray absorption spectrum to the ionic and covalent Fe^{3+} calculations. The crystal field parameter $10Dq$ was set to 1.2 eV in both the ionic and covalent calculations. The model parameters of the covalent calculation for Fe^{3+} were: $\Delta \approx 3.0$ eV, $U \approx 7.0$ eV, and $T_\sigma \approx 2.3$ eV. The covalent

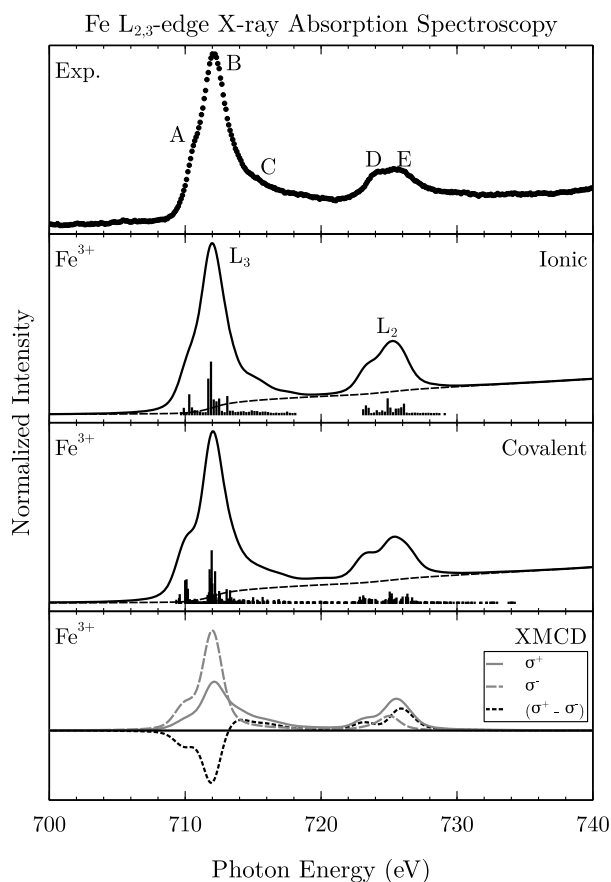


Fig. 5. Experimental Fe- $L_{2,3}$ X-ray absorption spectrum compared to the ionic and covalent Fe^{3+} calculations. The inclusion of covalence does not affect much the calculation, and the results indicate a fairly ionic Fe $3d$ -O $2p$ interaction. The lowest panel presents the calculated X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) for covalent Fe^{3+} .

calculation is similar to the ionic result and preserves the agreement with the experimental spectrum. Furthermore, the branching ratio of the covalent calculation, around 0.74, continues to agree with the experimental value. The calculated occupation of the Fe $3d$ levels, about 5.2, suggests a fairly ionic character. The lowest panel shows the calculated X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) for covalent Fe^{3+} . The calculated magnetic moment is about $3.4 \mu_B$ per Fe ion, where the orbital contribution is negligible. This result is in good agreement with previous XMCD experiments [12] and band structure calculations [1].

Fig. 6 compares the experimental Mo- L_3 X-ray absorption spectrum to the ionic and covalent Mo^{5+} calculations. The crystal field parameter $10Dq$ was set to 3.3 eV in both the ionic and covalent calculations. The model parameters of the covalent calculation for Mo^{5+} were: $\Delta \approx 4.0$ eV, $U \approx 4.0$ eV, and $T_\sigma \approx 3.5$ eV. There are not significant differences with the ionic calculation, and the experimental features A and B are still well reproduced. The calculated occupation of the Mo $4d$ levels, around 1.9, indicates a strong covalence. The last panel presents the calculated XMCD spectrum for covalent Mo^{5+} . The calculated magnetic moment is around $0.8 \mu_B$, where the orbital contribution decreases the total moment. This result deviates from previous XMCD results [12] and band structure calculations [1]. This discrepancy is attributed to solid state effects beyond the present isolated ion calculation.

Fig. 7 compares the experimental O-K X-ray absorption spectrum to the ionic and covalent calculations. The covalent

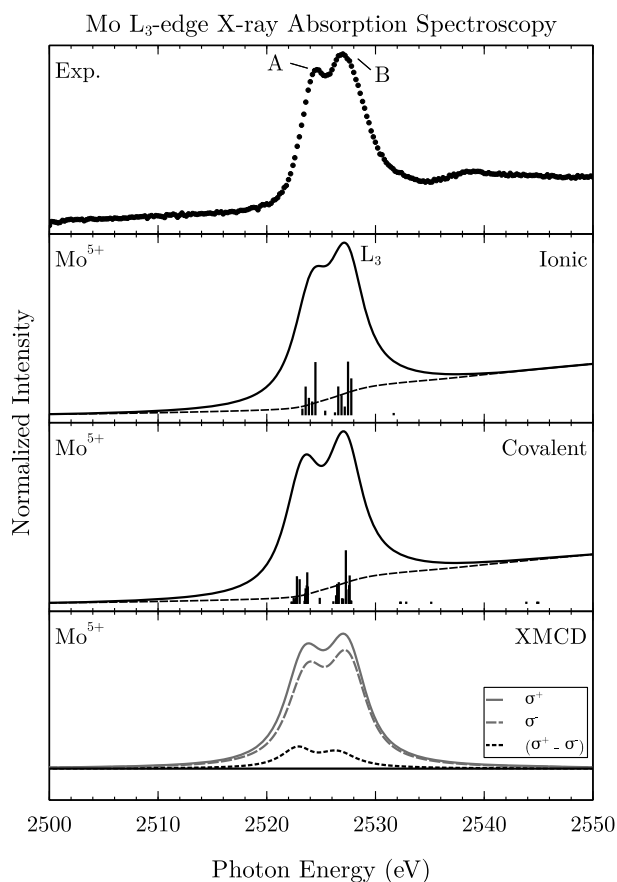


Fig. 6. Experimental Mo- L_3 X-ray absorption spectrum compared to the ionic and covalent Mo^{5+} calculations. Again, the inclusion of covalence does not affect much the calculation, even though the results indicate a strong covalent Mo 4d–O 2p interaction. The lowest panel presents the calculated X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) for covalent Mo^{5+} .

calculation is given by the amount of O 2p character in the unoccupied Fe and Mo states. The crystal field splitting ($10Dq$) and the model parameters (Δ , U , and T_σ) were the same used in the metal spectra. The covalent calculation is similar to the ionic result and agrees with the experimental spectrum. In fact, the relative intensity of the features in the covalent calculation becomes closer to the experiment. The last panel shows the calculated conduction band of this compound. The ionic approximation of the spectrum is related the Fe 3d and Mo 4d bands. Meanwhile, the O 2p unoccupied band provides directly the covalent calculation of the spectrum.

Olalde-Velasco et al. studied transition metal fluorides with a single metal ion using X-ray absorption [25]. They could explain the main features in the spectra using a pure ionic approximation. Here, we show that it is possible to study a more covalent material with two transition metal ions. To this end, it is necessary to extend the atomic multiplet calculation to include covalence effects. A similar approach was used to explain the X-ray absorption of the mixed $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compound [20].

4.5. Valence states

The analysis of the above results allows us to answer the questions raised in the Introduction section. Namely, the Fe ion is in a fairly ionic Fe^{3+} valence state, whereas the Mo ion presents a strongly covalent Mo^{5+} character. This means that roughly one

electron is transferred from the Mo to the Fe ion, and that covalence effects influence more the Mo ion than the Fe ion. The charge transfer can be understood because the Fe 3d levels have a lower energy than the Mo 4d states. Please note here that the high-spin Fe^{3+} ($3d^5$) ion is strongly stabilized by intra-atomic exchange interactions. The larger covalence of the Mo ion can be explained by the relatively stronger Mo 4d–O 2p hybridization.

5. Summary and conclusions

In summary, we studied the electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ using X-ray absorption spectroscopy. The experimental results were analyzed using atomic multiplet plus crystal field calculations. The main purpose of the work was to determine the valence states of the Fe and Mo ions in this material. The sample was checked to discard disorder and secondary phases, and it was stored carefully and measured promptly to avoid aging effects.

To conclude, the Fe ions present a fairly ionic Fe^{3+} ($3d^5$) valence, whereas the Mo ions are in a strongly covalent Mo^{5+} ($4d^1$) state. The Fe- $L_{2,3}$ X-ray absorption spectrum allows us to exclude the presence of Fe ions in a 2+ state. These results can be understood taking into account the relative energy of the d-levels, the relative strength of the M d–O p mixing, and the exchange stabilization of the Fe^{3+} ion.

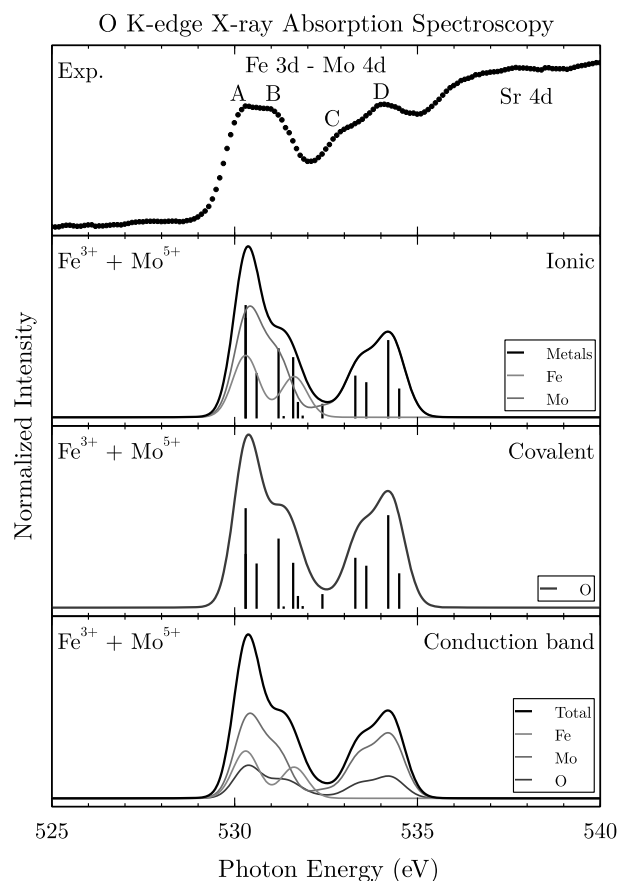


Fig. 7. Experimental O-K X-ray absorption spectrum compared to the ionic and covalent Fe^{3+} – Mo^{5+} calculation. The covalent calculation takes into account the amount of O 2p character in unoccupied states. The calculated spectrum is similar to the ionic result, but the relative intensity of the features becomes closer to the experiment. The lowest panel presents the calculated conduction band of this compound. The metal bands correspond to the ionic approximation, whereas the oxygen band provides directly the covalent calculation.

Finally, X-ray absorption spectroscopy is a powerful tool to study the valence state of transition metal ions. In particular, the O-K spectrum is very sensitive to the unoccupied electronic structure of the metal ions.

Acknowledgements

We would like to thank the staff of the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron for the technical support. This work was partially supported by the CNPq and CAPES Brazilian funding agencies.

References

- [1] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* 395 (1998) 677.
- [2] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 422.
- [3] A. Gupta, J.Z. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 24.
- [4] M. Ziese, *Rep. Prog. Phys.* 65 (2002) 143.
- [5] D.D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray, A. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 2549.
- [6] M.S. Moreno, J.E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R.D. Sánchez, A. de Siervo, R. Landers, G. Zampieri, *Solid State Commun.* 120 (2001) 161.
- [7] J.-S. Kang, J. Kim, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Suga, S. Han, K. Kim, T. Muro, Y. Saitoh, C. Hwang, C. Olson, B. Park, B. Lee, J. Shim, J. Park, B. Min, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 113105.
- [8] T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakizaki, H. Nakajima, O. Morimoto, S. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada, Y. Aiura, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 035112.
- [9] J.H. Kim, S.C. Wi, S. Yoon, B.J. Suh, *J. Phys. Soc.* 43 (2003) 416.
- [10] B. Martínez, J. Navarro, L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 10515.
- [11] K. Kuepper, I. Balasz, H. Hesse, A. Winiarski, K.C. Prince, M. Matteucci, D. Wett, R. Szargan, E. Burzo, M. Neumann, *Phys. Status Solidi* 201 (2004) 3252.
- [12] M. Besse, V. Cros, A. Barthélémy, H. Jaffres, J. Vogel, F. Petroff, A. Mirone, A. Tagliaferri, P. Bencok, P. Decorse, P. Berthet, Z. Szotek, W.M. Temmerman, S.S. Dhesi, N.B. Brookes, A. Rogalev, A. Fert, *Europhys. Lett.* 60 (2002) 608.
- [13] B. García-Landa, C. Ritter, M.R. Ibarra, J. Blasco, P.A. Algarabel, R. Mahendiran, J. Garcia, *Solid State Commun.* 110 (1999) 435.
- [14] J. Lindén, T. Yamamoto, M. Karppinen, H. Yamauchi, T. Pietari, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2925.
- [15] S. Ray, P. Mahadevan, A. Kumar, D.D. Sarma, R. Cimino, M. Pedio, L. Ferrari, A. Pesci, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 085109.
- [16] A. Di Trollo, R. Larciprete, A.M. Testa, D. Fiorani, P. Imperatori, S. Turchini, N. Zema, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 13907.
- [17] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, M. Alouani, A. Delin, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 220404.
- [18] M. Abbate, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, A. Fujimori, Y. Tokura, Y. Fujishima, O. Strebel, M. Domke, G. Kaindl, J. van Elp, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, M. Sacchi, N. Tsuda, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 5419.
- [19] M. Abbate, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G.A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, S. Uchida, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4511.
- [20] M. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto, A. Fujimori, S. Kawasaki, M. Takano, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 165120.
- [21] E. Stavitski, F.M.F. de Groot, *Micron* 41 (2010) 687.
- [22] L. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez, J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 781.
- [23] M. Abbate, F.C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M.C. Rocha, H. Tolentino, *J. Synchrotron Radiat.* 6 (1999) 964.
- [24] M.O. Krause, J.H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979) 329.
- [25] P. Olalde-Velasco, J. Jiménez-Mier, J. Denlinger, W.-L. Yang, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 245136.
- [26] A.E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S.R. Barman, K. Maiti, D.D. Sarma, Y. Tokura, M. Onoda, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1161.
- [27] B.T. Thole, G. van der Laan, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 3158.
- [28] M.S. Moreno, J.E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R.D. Sánchez, A. de Siervo, R. Landers, G. Zampieri, *Phys. B Condens. Matter* 320 (2002) 43.

ANEXO B

EPL 118, 37002 (2017)

H. P. Martins, F. Prado, A. Caneiro, F. C. Vicentin, R. J. O. Mossaneck, e M. Abbate

Bulk-sensitive Mo $4d$ electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$
probed by high-energy Mo L_3 resonant photoemission



Bulk-sensitive Mo 4d electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ probed by high-energy Mo L_3 resonant photoemission

H. P. MARTINS¹, F. PRADO², A. CANEIRO³, F. C. VICENTIN⁴, R. J. O. MOSSANEK¹ and M. ABBATE¹

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná - Caixa Postal 19044, 81531-980 Curitiba-PR, Brazil

² Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur - Av. Leandro N. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

³ Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica - Av. Ezequiel Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina

⁴ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CNPEM - Caixa Postal 6192, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

received 27 January 2017; accepted in final form 12 June 2017

published online 3 July 2017

PACS 79.60.Bm – Photoemission and photoelectron spectra: Clean metal, semiconductor, and insulator surfaces

PACS 71.20.Ps – Electron density of states and band structure of crystalline solids: Other inorganic compounds

PACS 71.70.-d – Level splitting and interactions

Abstract – We studied the Mo 4d electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ using high-energy Mo L_3 resonant photoemission. The experimental spectra are in good agreement with modified Becke-Johnson (mBJ) band structure calculations. The energy dependence of the spectra can be explained by the changes in the photoemission cross-sections. The Mo L_3 resonant spectrum shows Mo 4d character below the Fermi level and mixed Mo 4d-O 2p character around 8.0 eV. The Mo 4d weight in the resonant spectrum is in good agreement with the calculated interference between the direct and decay terms. The high photon energy used in this study (about 2520 eV) provides a bulk-sensitive determination of the Mo 4d electronic structure.

Copyright © EPLA, 2017

Introduction. – The 4d transition metal compounds and alloys present a broad range of interesting physical properties. For instance, ferroelectricity in KNbO_3 , magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, 1D character in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, ferromagnetism in SrRuO_3 , giant moments in Fe-Pd alloys, etc. These materials are used in high- k capacitors, optical devices, magnetic sensors, electrical contacts, etc. In addition, Rh and Pd alloys and compounds are very important in many catalytic processes. The physical properties of these compounds are directly related to the corresponding electronic structure. For this reason, there is a need to develop better techniques to study the transition metal 4d states.

Photoemission is a very powerful method to study the electronic structure of transition metal compounds. In particular, the Cooper minimum [1] in the 4d photoemission cross-section was used to investigate some of these compounds [2–7]. In this method, a reference spectrum is contrasted with one taken at the Cooper minimum (80–120 eV), so the differences in the spectra can be qualitatively attributed to features with 4d character. However, this relatively simple and widely used technique

has two drawbacks: first, the energy difference between the reference and the Cooper minimum spectrum is relatively large, so the photoemission cross-section of the other electronic levels involved also changes considerably [8]. Secondly, the results are surface sensitive because the photoelectron escape depth at the Cooper minimum is about 5 Å [9].

In this work, we study the electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ using high-energy Mo L_3 resonant photoemission (RPES). The difference between the *on-* (2527 eV) and *off-resonance* (2515 eV) spectra is directly related to the Mo 4d contribution. The other electronic levels do not change much because the energy difference is relatively small, and the results are more bulk-sensitive because the photoelectron escape depth at these energies, about 35 Å [9], is much larger. For these reasons, the present method is a particularly powerful technique to obtain the Mo 4d contribution. We show below that the experimental Mo 4d bands are in good agreement with band structure calculations. The RPES spectra show a minority Mo 4d band at the Fermi level, and mixed Mo 4d-O 2p states at higher energies. These results are important

H. P. Martins *et al.*

to understand the magnetic ordering and the electronic transport in this material.

The $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound is an ordered double perovskite with a tetragonal structure. This material is a half-metallic ferromagnet with a relatively high T_C of about 420 K [10]. Single crystals of this material present a relatively small magnetoresistance, whereas polycrystalline samples exhibit a much larger (30%) magnetoresistance [11]. In view of this, the observed magnetoresistance is usually attributed to tunneling effects across grain boundaries [11,12]. The magnetism here is due to an antiferromagnetic alignment of the localized Fe 3d and the itinerant Mo 4d moments [13]. The magnetic moment of the samples, about $3.2 \mu_B$, is very sensitive to the concentration of Fe-Mo anti-sites [14]. The electronic structure of this compound was investigated by photoemission as well as theoretical calculations [15–18].

Experimental details. – The $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sample was synthesized using the conventional solid-state reaction method. The proper amount of the reagents were repeatedly mixed and calcined in air at 950°C for 24 h. The resulting powder was reduced in a flowing mixture of 1% H_2 -Ar gas at 1050°C for 1 h. The material was ground, pressed into pellets, and sintered in a vacuum of 2×10^{-8} bar at 1200°C for 12 h. The powder XRD analysis confirmed the presence of a single-phase material. The Rietveld refinement indicated a tetragonal $I4/mmm$ structure with $a = 5.5761 \text{ \AA}$ and $c = 7.9078 \text{ \AA}$. The relative intensity of the (101) reflection showed that the concentration of anti-sites was less than 3% [14].

The photoemission experiment was performed at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). The beamline is equipped with a focusing mirror, a double-crystal monochromator and an UHV experimental chamber [19]. The energy scale of the monochromator was calibrated using the Si K and the Mo L_3 absorption edges. The photoemission spectra were acquired using a SPECS Phoibos 150 electron energy analyzer. The energy scale of the analyzer was calibrated using the Fermi level of a clean gold foil. The resonant photoemission spectra were taken around 2520 eV with an energy resolution of about 0.4 eV. The samples were repeatedly scraped with a diamond file to remove the surface contamination.

Calculation details. –

Band structure calculation. The band structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ was calculated using the WIEN2k program [20]. The calculation was performed using the modified Becke-Johnson (mBJ) exchange potential [21]. This method is very efficient and produces good results for transition metal oxides [22]. Both the space group and the lattice parameters were extracted from the XRD measurements. The atomic positions and muffin-tin radii are given in table 1.

The grid of \mathbf{k} -points was set to $11 \times 11 \times 11$, and the plane-wave basis cutoff was set to $RK_{\text{max}} = 7.0$. The total

Table 1: Atomic positions and muffin-tin radii used in the band structure calculations of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Atom	Atomic positions			R_{MT} (a.u.)
	x	y	z	
Sr	0.500	0.000	0.250	2.50
Fe	0.000	0.000	0.000	1.98
Mo	0.000	0.000	0.500	1.92
O ₁	0.000	0.000	0.254	1.71
O ₂	0.249	0.249	0.000	1.71

energy convergence criterion for the self-consistent calculation was set to 10^{-5} eV.

Resonant photoemission. The resonant photoemission spectrum was analyzed using the following Hamiltonian:

$$H = H_0 + V. \quad (1)$$

The H_0 part of the Hamiltonian describes the active electron energy levels:

$$H_0 = \sum_i E_{2p} c_i^\dagger c_i + \sum_i E_{4d} d_i^\dagger d_i + \sum_i E_{\epsilon f} e_i^\dagger e_i, \quad (2)$$

where the first term corresponds to the core Mo 2p electrons with energy E_{2p} , the second term describes the valence Mo 4d electrons with energy E_{4d} , and the third term relates to the continuum ϵf electrons with energy $E_{\epsilon f}$. The Mott-Hubbard repulsion between the Mo 4d electrons was not considered because $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ is a $4d^1$ compound [23,24]. The Fe 3d and O 2p electrons were not considered because the resonant photoemission involves a Mo 2p core level and it is, thus, a local process. Further, the spectral weight of the Mo 4d electrons was obtained from the band structure calculations, which already include the interactions of the Mo 4d states with the O 2p and Fe 3d electrons. Finally, the energy and wave function of the Mo 2p orbital were obtained from the atomic calculation program by Cowan [25].

The V part of the Hamiltonian describes the corresponding transitions:

$$V = \sum_{i,j} V_{ph} e_i^\dagger d_j + \sum_{i,j} V_{ab} d_i^\dagger c_j + \sum_{i,j,k,l} V_{Aug} c_i^\dagger e_j^\dagger d_k d_l + \text{h.c.}, \quad (3)$$

where the first term corresponds to the $4d$ - ϵf photoemission process, the second term describes the $2p$ - $4d$ absorption transition, and the third term relates to the $L_3 N_{4,5} N_{4,5}$ Auger decay. The V_{ph} parameter is given in terms of the $\langle \epsilon f || r || 4d \rangle$ matrix element, the V_{ab} parameter is written in terms of the $\langle 4d || r || 2p \rangle$ matrix element, and the V_{Aug} parameter is related to the $R^1(2p, \epsilon f; 4d, 4d)$ and $R^3(2p, \epsilon f; 4d, 4d)$ integrals. Photoemission to the ϵp channel was neglected because the $\langle \epsilon p || r || 4d \rangle$ matrix element

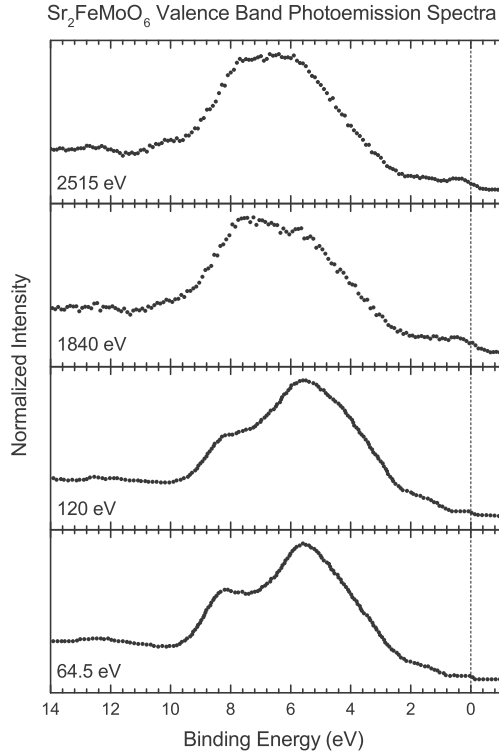


Fig. 1: High energy-photoemission spectra of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ obtained at 2515 and 1840 eV compared to previous low-energy photoemission spectra taken at 120 and 64.5 eV (taken from ref. [15]).

is much smaller. Likewise, Auger decay into the ϵp channel was also neglected because the $R^1(2p, \epsilon p; 4d, 4d)$ and $R^3(2p, \epsilon p; 4d, 4d)$ integrals are much smaller. The dipole matrix elements as well as the radial integrals were calculated using the code by Cowan [25]. The quadrupole contribution to the cross-section can be neglected, because the calculation shows that it is 15 times smaller than the dipole part. We note that this approach does not describe all the many-body effects of the resonant photoemission process. However, the advantage is that all the ingredients of the model are obtained using *ab initio* calculations.

Results and discussion. –

Photoemission spectra. The high-energy photoemission spectra of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound taken at 2515 and 1840 eV are presented in fig. 1. These are compared to previous low-energy photoemission spectra measured at 120 and 64.5 eV (taken from ref. [15]). The structure around 8 eV is mainly attributed to Fe 3d-O 2p and Mo 4d-O 2p bonding states. The feature about 6 eV is mostly assigned to Fe 3d-O 2p and O 2p non-bonding states. Finally, the intensity close to the Fermi level, from 2 to 0 eV, corresponds to Fe 3d and Mo 4d bands.

The relative intensity of the features in the spectra changes strongly with the photon energy. The most

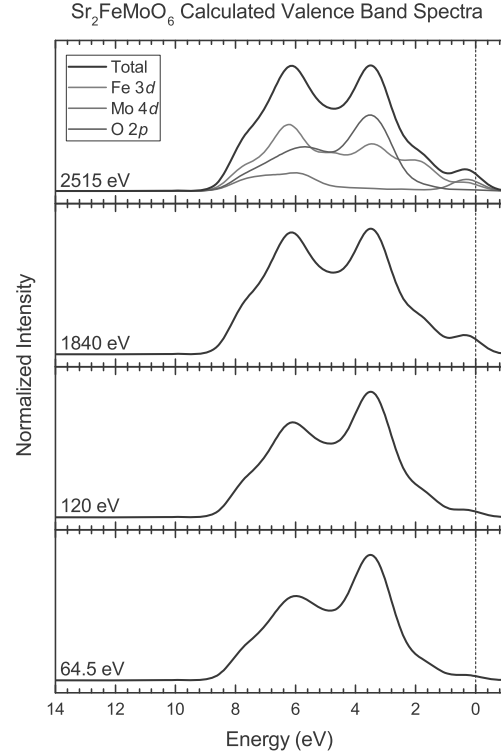


Fig. 2: (Colour online) Calculated photoemission spectra of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ as a function of the photon energy. The spectra are composed by the Fe 3d, Mo 4d and O 2p contributions. These were weighted according to the corresponding photoemission cross-sections.

dramatic effect is the decrease of the non-bonding O 2p intensity at higher energies. There are also lesser changes in the relative intensity of the other structures in the spectra. A similar photon energy dependence was already reported in the spectra of the VO_2 [26] and LaVO_3 [27] oxides. We show below that these changes can be explained by the energy dependence of the photoemission cross-sections.

Figure 2 shows the calculated photoemission spectra of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ as a function of the photon energy. The calculated spectra are the sum of the individual Fe 3d, Mo 4d and O 2p contributions (the Sr 4d contribution to the valence band is much smaller and can be neglected). These components were weighted according to their corresponding photoemission cross-sections. The photon energy of the cross-sections were obtained by interpolation of the values reported in the literature [8]. First, we note that the calculated spectra are in reasonably good agreement with the experimental results. Second, the band structure calculations support the assignments of the spectra made above. Finally, the changes in the calculated spectra with the photon energy resemble those observed in the experiment.

Resonant photoemission. Figure 3 shows the photoemission spectra of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ taken at 2515 eV

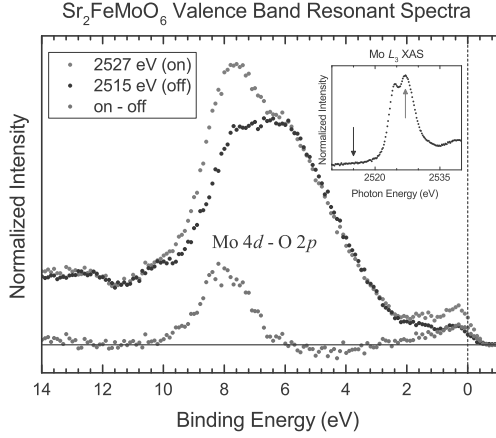
H. P. Martins *et al.*

Fig. 3: (Colour online) L_3 resonant photoemission spectra of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound. The *off*-resonance spectrum was taken at 2515 eV, whereas the *on*-resonance spectrum was obtained at 2527 eV. The inset shows the Mo L_3 x-ray absorption spectrum indicating the photon energies used in the above spectra. The lower part presents the difference between the *on* and *off* photoemission spectra.

(*off*-resonance) and 2527 eV (*on*-resonance). The inset shows the Mo L_3 x-ray absorption spectrum indicating the photon energies used in the spectra. The *off*-resonance photoemission spectrum is only due to the direct photoemission process ($2p^64d^1 + h\nu \rightarrow 2p^64d^0 + e$). In the *on*-resonance spectrum, the indirect decay channel ($2p^64d^1 + h\nu \rightarrow 2p^54d^2 \rightarrow 2p^64d^0 + e$) also contributes. The constructive interference between these two processes enhances the intensity of the Mo $4d$ states [28–30].

The lower part of fig. 3 presents the difference between the *on* and *off* photoemission spectra. This difference is directly related to the Mo $4d$ contribution to the valence band. The enhancement in the difference spectrum below the Fermi level, around 0.5 eV, is attributed to the Mo $4d$ band. The increased intensity around 8.0 eV is assigned Mo $4d$ states mixed with O $2p$ character. This increase is relatively large indicating that the covalent Mo $4d$ -O $2p$ mixing is strong.

The intensity $I(\nu)$ of the resonant photoemission spectrum is given by [30]

$$I(\nu) = \left| \langle f | V_{ph} | i \rangle + \sum_m \frac{\langle f | V_{Aug} | m \rangle \langle m | V_{ab} | i \rangle}{h\nu - E_{2p} + i\Gamma_m} \right|^2, \quad (4)$$

where i denotes the initial $2p^64d^1$ state, f stands for the final $2p^64d^0$ state, m denotes an intermediate $2p^54d^2$ state, the lifetime broadening is $\Gamma_m = \pi |\langle f | V_{Aug} | m \rangle|^2$, and the sum runs over all the possible intermediate states. The first term in the equation corresponds to the direct process, whereas the second term describes the intermediate decay channel. We note that the V_{ph} and V_{ab} terms were treated in the first order, whereas the V_{Aug} decay was evaluated to all orders [30].

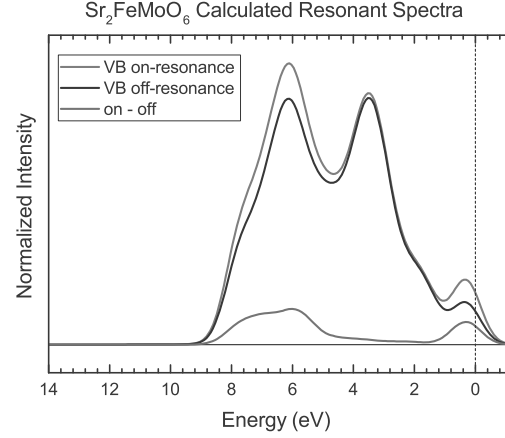


Fig. 4: (Colour online) Calculated L_3 resonant photoemission spectra of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound. These include the *off*- and *on*-resonance spectra, as well as the difference spectrum.

Table 2: Parameters used in the calculation of the resonant photoemission spectra.

$\langle \epsilon f r 4d \rangle$	$-0.0309 \text{ a.u.}/\text{eV}^{1/2}$
$\langle 4d r 2p \rangle$	-0.0397 a.u.
$R^1(2p, \epsilon f; 4d, 4d)$	$0.0312 \text{ eV}^{1/2}$
$R^3(2p, \epsilon f; 4d, 4d)$	$0.0195 \text{ eV}^{1/2}$

The values of the parameters used in the calculation of the intensity of the resonant photoemission spectrum are given in table 2.

The calculated *off*- and *on*-resonance spectra, as well as the difference spectrum of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, are presented in fig. 4. The *off*-resonance spectrum corresponds to the sum of the Fe $3d$, Mo $4d$ and O $2p$ components, weighted according to their relative photoemission cross-sections. In the *on*-resonance spectrum, the Fe $3d$ and O $2p$ character remains the same, whereas the Mo $4d$ contribution is normalized according to eq. (4). We note that the calculation is in relatively good agreement with the experimental results. It describes the main features in the spectra as well as the changes observed between the *off*- and *on*-resonance.

Comparison with previous work. The Mo $4d$ states in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound were also studied using the Cooper minimum method [15–18]. The photon energy difference in this method is rather large, about 40–50%, whereas in the present work it is relatively small, around 0.5%. Thus, the variation of the photoemission cross-section of the other electronic levels can be safely neglected [8]. Furthermore, the electron escape depth at the Cooper minimum is very small, about 5 Å, whereas at the Mo L_3 edge is much larger, around 35 Å [9]. Therefore, the present results are more bulk-sensitive than those obtained using the Cooper minimum method. The Mo $4d$

electronic structure in Sr₂FeMoO₆ was also studied using Mo *M* x-ray emission spectroscopy, but these results present only a broad structure about 6.0 eV and do not reveal the states at the Fermi level [31].

The present results reveal the contribution of the Mo 4d states to the bulk electronic structure of the Sr₂FeMoO₆ double perovskite. They indicate the presence of Mo 4d states at the Fermi level and mixed Mo 4d-O 2p states around 8.0 eV. These findings are crucial to understand the indirect Mo 4d-O 2p-Fe 3d hopping, which is directly related to the electronic transport mechanism in this compound [10]. Further, the relatively large Mo 4d-O 2p hybridization is also necessary to explain the antiferromagnetic coupling between the Fe 3d and Mo 4d spins [13].

The electronic structure of the NiO and Fe₂O₃ compounds were studied using hard x-ray resonant photoemission [32]. This study was performed at the Ni *K* and Fe *K* x-ray absorption edges and probed the secondary Ni 3d and Fe 4p states [32]. The electronic structure of CeRh₃ was also studied using hard x-ray resonant photoelectron spectra [33]. In this case, the spectra were taken at the Ce L₃ x-ray absorption edge and probed the Ce 3d core levels [33]. The present study was carried out at the Mo L₃ edge and probed directly the active Mo 4d states in the valence band.

Summary and conclusions. — In summary, We studied the Mo 4d electronic structure of Sr₂FeMoO₆ using high-energy Mo L₃ resonant photoemission. The Mo 4d character obtained from the spectra is in good agreement with band structure calculations. The resonant spectrum shows Mo 4d character at the Fermi level and mixed Mo 4d-O 2p character around 8.0 eV. The present findings are important to understand the electrical and magnetic properties of the Sr₂FeMoO₆ compound.

To conclude, the high-energy resonant photoemission technique is very powerful and provides bulk-sensitive results for Sr₂FeMoO₆. The experimental results can be reproduced using a combination of band structure and model calculations. This approach could be extended to study the electronic structure of many other interesting 4d alloys and compounds.

* * *

We would like to thank the staff of LNLS for their technical assistance. This work was partially supported by the Brazilian Funding Agencies CNPq and CAPES.

REFERENCES

- [1] FANO U. and COOPER J. W., *Rev. Mod. Phys.*, **40** (1968) 441.
- [2] ABBATI I., BRAICOVICH L., ROSSI G., LINDAU I., DEL PENNINO U. and NANNARONE S., *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1799.
- [3] ROSSI G., LINDAU I., BRAICOVICH L. and ABBATI I., *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 3031.
- [4] NEUMANN T., BORSTEL G., SCHARFSCHWERDT C. and NEUMANN M., *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 10623.
- [5] KANG J.-S., HAN H., LEE B. W., OLSON C. G., HAN S. W., KIM K. H., JEONG J. I., PARK J. H. and MIN B. I., *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 024429.
- [6] PARK J., OH S.-J., PARK J.-H., KIM D. M. and EOM C.-B., *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 085108.
- [7] VAN ACKER J. F., WEIJS P. J. W., FUGGLE J. C., HORN K., HAAK H. and BUSCHOW K. H. J., *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 8903.
- [8] YEH J. J. and LINDAU I., *At. Data Nucl. Data Tables*, **32** (1985) 1.
- [9] TANUMA S., POWELL C. J. and PENN D. R., *Surf. Interface Anal.*, **43** (2011) 689.
- [10] KOBAYASHI K.-I., KIMURA T., SAWADA H., TERAKURA K. and TOKURA Y., *Nature*, **395** (1998) 677.
- [11] TOMIOKA Y., OKUDA T., OKIMOTO Y., KUMAI R., KOBAYASHI K.-I. and TOKURA Y., *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 422.
- [12] MAIGNAN A., RAVEAU B., MARTIN C. and HERVIEU M., *J. Solid State Chem.*, **144** (1999) 224.
- [13] RAY S., KUMAR A., SARMA D. D., CIMINO R., TURCHINI S., ZENNARO S. and ZEMA N., *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 097204.
- [14] BALCELLS L., NAVARRO J., BIBES M., ROIG A., MARTÍNEZ B. and FONTCUBERTA J., *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 781.
- [15] SAITOH T., NAKATAKE M., KAKIZAKI A., NAKAJIMA H., MORIMOTO O., XU S., MORITOMO Y., HAMADA N. and AIURA Y., *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 035112.
- [16] KANG J.-S., KIM J. H., SEKIYAMA A., KASAI S., SUGA S., HAN S. W., KIM K. H., MURO T., SAITOH Y., HWANG C., OLSON C. G., PARK B. J., LEE B. W., SHIM J. H., PARK J. H. and MIN B. I., *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 113105.
- [17] RAY S., MAHADEVAN P., KUMAR A., SARMA D. D., CIMINO R., PEDIO M., FERRARI L. and PESCI A., *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 085109.
- [18] NAVARRO J., FONTCUBERTA J., IZQUIERDO M., AVILA J. and ASENSIO M. C., *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 115101.
- [19] ABBATE M., VICENTIN F. C., COMPAGNON-CAILHOL V., ROCHA M. C. and TOLENTINO H., *J. Synchrotron Radiat.*, **6** (1999) 964.
- [20] BLAHA P., SCHWARZ K., MADSEN G., KVASNICKA D. and LUITZ J., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, WIEN2k.16.1 edition (Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien, Austria) 2001.
- [21] TRAN F. and BLAHA P., *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 226401.
- [22] KOLLER D., TRAN F. and BLAHA P., *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 195134.
- [23] MORENO M. S., GAYONE J. E., ABBATE M., CANEIRO A., NIEBIESIKWIAT D., SÁNCHEZ R. D., DE SIERVO A., LANDERS R. and ZAMPIERI G., *Solid State Commun.*, **120** (2001) 161.
- [24] MARTINS H. P., PRADO F., CANEIRO A., VICENTIN F. C., CHAVES D. S., MOSSANEK R. J. O. and ABBATE M., *J. Alloys Compd.*, **640** (2015) 511.
- [25] COWAN R. D., *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press) 1981.

H. P. Martins *et al.*

- [26] EGUCHI R., TAGUCHI M., MATSUNAMI M., HORIBA K., YAMAMOTO K., CHAINANI A., TAKATA Y., YABASHI M., MIWA D., NISHINO Y., TAMASAKU K., ISHIKAWA T., SENBA Y., OHASHI H., INOUE I. H., MURAOKA Y., HIROI Z. and SHIN S., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **156-158** (2007) 421.
- [27] MOSSANEK R. J. O., ABBATE M., YOSHIDA T., FUJIMORI A., YOSHIDA Y., SHIRAKAWA N., EISAKI H., KOHNO S. and VICENTIN F. C., *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 075103.
- [28] GUILLOT C., BALLU Y., PAIGNÉ J., LECANTE J., JAIN K. P., THIRY P., PINCHAUX R., PETROFF Y. and FALICOV L. M., *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977) 1632.
- [29] DAVIS L. C. and FELDKAMP L. A., *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 6239.
- [30] GHIJSEN J., TJENG L. H., ESKEs H., SAWATZKY G. A. and JOHNSON R. L., *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 2268.
- [31] KUEPPER K., KADIROGLU M., POSTNIKOV A. V., PRINCE K. C., MATTEUCCI M., GALAKHOV V. R., HESSE H., BORSTEL G. and NEUMANN M., *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** (2005) 4309.
- [32] LE FÈVRE P., MAGNAN H., CHANDESRIs D., JUPILLE J., BOURGEOIS S., BARBIER A., DRUBE W., UOZUMI T. and KOTANI A., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **547** (2005) 176.
- [33] KOTANI A., PARLEBAS J. C., LE FÈVRE P., CHANDESRIs D., MAGNAN H., ASAKURA K., HARADA I. and OGASAWARA H., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **547** (2005) 124.

ANEXO C

RSC Adv. 8, 3928-3933 (2018)

H. P. Martins, E. B. Guedes, R. J. O. Mossaneck, F. D. Prado, A. Caneiro, e M. Abbate

Many-body effects and non-local charge fluctuations
in the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$



Cite this: RSC Adv., 2018, 8, 3928

Received 19th October 2017
Accepted 13th January 2018

DOI: 10.1039/c7ra11577f

rsc.li/rsc-advances

Many-body effects and non-local charge fluctuations in the double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Henrique P. Martins,^a Eduardo B. Guedes,^a Rodrigo J. O. Mossaneck,^a Fernando D. Prado,^b Alberto Caneiro^c and Miguel Abbate^a

We studied the electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ using core level and valence band photoemission. The spectra were obtained using high energy X-rays of 1840 eV, which provide bulk sensitive information on the electronic structure. The experimental data were analyzed using the spectral weight from cluster model calculations. The ground state reveals a large Fe–O and Mo–O hybridization, as well as the importance of non-local Fe–O–Mo charge fluctuations. The latter is crucial to explain the half-metallic character attributed to the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound. The core level and valence band photoemission spectra show charge transfer satellites. These satellites are related to many-body effects and are larger for the Fe levels than for the Mo states.

1 Introduction

The $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) double perovskite presents very interesting physical properties.^{1,2} The crystal structure of this compound is tetragonal with $a = 5.557 \text{ \AA}$ and $c = 7.887 \text{ \AA}$. This material is a half-metallic ferrimagnet with an ordering temperature of $T_C = 420 \text{ K}$. The magnetic moment, up to $\mu = 3.7 \mu_B$, depends on the degree of Fe/Mo cationic disorder.³ The SFMO oxide exhibits a considerable magneto-resistance (MR) at room temperature. The accepted MR mechanism involves tunneling across grain boundaries. For these reasons, this compound is being considered for applications in spintronic devices. More details on the SFMO double perovskite can be found in recent reviews.^{4–6}

The electronic structure of SFMO was studied using a variety of spectroscopic techniques, which aimed at understanding the microscopic origin of its physical properties.⁷ The optical conductivity confirmed the half-metallic character of the SFMO compound.² The core-level X-ray photoelectron spectra (XPS) determined the chemical shifts of the Fe/Mo ions.^{8,9} The valence band X-ray photoemission spectra (PES) elucidated the electronic states at the Fermi level.^{10–12} The X-ray absorption spectra (XAS) was utilized to investigate the Fe/Mo valencies.^{9,11,13} The X-ray emission spectra (XES) provided site selected information on the electronic structure.¹⁴ Finally, the magnetic circular dichroism spectra (MCD) was used to study the Fe/Mo magnetic moments.^{13,15}

In an ionic approximation, the electronic structure of SFMO can be viewed as a combination of $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$ and $\text{Mo}^{5+} (4d^1)$.^{1,2} However, the Fe 3d and Mo 4d electrons present a covalent hybridization with the O 2p states.¹² Further, the majority $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$ electrons are localized, whereas the minority $\text{Mo}^{5+} (4d^1)$ electron is itinerant, which is consistent with both the half-metallic conductivity and the ferrimagnetic ordering of SFMO. In fact, the conducting electron is delocalized along Mo–O–Fe–O–Mo chains in this material, indicating the importance of the Fe 3d–O 2p and Mo 4d–O 2p covalent mixing, as well as the non-local Mo–O–Fe charge fluctuations.

The valence band spectra of SFMO were compared to diverse density functional theory (DFT) methods. The agreement with the experiment improves if one includes in the calculation the Mott–Hubbard U .^{10,11} The values of U used in the LDA + U approach at the Fe sites are relatively large, about $U = 2\text{--}4 \text{ eV}$. Based on these values, Kuepper *et al.* concluded that the electronic structure of SFMO was highly correlated.¹⁴ In particular, the valence band spectra of this oxide might present distinct many-body effects beyond the DFT description.

We studied the electronic structure of SFMO using a cluster model approach,^{16–19} which consists of two FeO_6 and MoO_6 octahedra which are either connected (double cluster model) or not (single cluster model) by one corner O atom. This method includes both the Fe 3d–O 2p and Mo 4d–O 2p hybridization, as well as the Mo–O–Fe charge fluctuations in the $\text{FeO}_6\text{--MoO}_6$ double cluster. The electronic structure is calculated using the configuration interaction approach,¹⁷ which includes many relevant correlation effects within the double cluster. The calculations are compared to the core level and valence band spectra of SFMO. Finally, the experimental spectra were obtained using bulk sensitive high-energy X-rays.

^aDepartamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil. E-mail: hpmartins@gmail.com

^bDepartamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Av. Leandro N. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

^cCentro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Ezequiel Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina



2 Experimental details

The ceramic $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sample was prepared using the solid-state reaction method. The corresponding reagents were mixed and calcined in air at 950 °C for 24 h. The resulting powder was pulverized, mixed and fired again several times. The reduction of the powder was carried out in a flowing mixture of 1% H_2 -Ar gas at 1050 °C for 1 h. Finally, the substance was ground, pressed into pellets, and sintered in a vacuum for 12 h at 1200 °C. The powder XRD analysis confirmed that the sample was a single-phase material. The Rietveld refinement showed a tetragonal $I4/mmm$ structure with the aforementioned parameters. The relative intensity of the (101) reflection indicated a highly ordered sample with less than 3% cationic disorder.³

The photoemission measurements were performed at the SXS beamline at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) in Campinas (Brazil).²⁰ The photon energy scale of the monochromator was calibrated using the Si K absorption edges. The photoemission spectra was taken using a SPECS Phoibos 150 electron energy analyzer; the energy scale of the analyzer was calibrated using a clean gold foil. All the spectra presented here were taken at room temperature with a photon energy of 1840 eV. The base pressure in the UHV experimental chamber was in the low 10^{-9} mbar range. The pellets were thoroughly scraped with a diamond file to remove the surface contamination. The core level Fe 2p and Mo 3p spectra presented here are new, whereas the valence band spectrum was already presented in a previous study.²¹

3 Calculation details

The electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ was calculated using a double cluster model, composed by an FeO_6 and a MoO_6 octahedra sharing a corner O atom. The double octahedra considered here is represented schematically in the top panel of

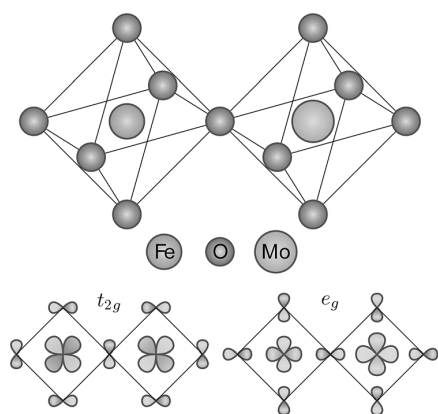


Fig. 1 Schematic representation of the octahedra used in the double cluster model calculation (top panel). Schematic representation of the symmetry-adapted combinations of orbitals with local t_{2g} and e_g characters (bottom panel).

Fig. 1. The double cluster model was solved using a symmetry-adapted configuration interaction method.^{16,18} The Fe 3d and Mo 4d orbitals are split by crystal field effects into t_{2g} and e_g symmetries. The symmetry-adapted combination of orbitals with a local t_{2g} and e_g character are depicted in the bottom panel of Fig. 1. The t_{2g} combination is crucial to describe the minority Fe–O–Mo delocalized electron, which is related to both the half-metallic and ferrimagnetic character of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

In a first ionic approximation, the transition metals ions in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ are in a $3d^54d^1$ state.²² The ground state is expanded in terms of $3d^{5+n}\underline{L}^{n+m}4d^{1+m}$ covalently mixed configurations, where \underline{L} denotes a symmetry-adapted O 2p ligand hole. All the possible charge transfer configurations are included explicitly in the ground state expansion. Non-local charge fluctuations such as $3d^54d^1 \rightarrow 3d^44d^2$ and $3d^54d^1 \rightarrow 3d^64d^0$ are also contemplated. They can be achieved by an indirect second-order process *via* the O 2p orbitals, for instance: $3d^54d^1 \rightarrow 3d^6\underline{L}4d^1 \rightarrow 3d^64d^0$.

There are two complete sets of model parameters for each transition metal octahedron: the Coulomb repulsion U , the p–d charge transfer energy Δ , the core-hole potential Q ($Q = U/0.83$), and the pd σ charge transfer integral T_σ ($T_\pi = -T_\sigma/2$).¹⁷ These parameters are given with respect to the average of the multiplet of each configuration. The multiplet splittings of each $3d^{5+n}\underline{L}^{n+m}4d^{1+m}$ charge transfer configuration are given in terms of the crystal field parameter $10Dq$, the set of Kanamori parameters u , u' , and j , as well as the p–p hybridization $pp\sigma$ – $pp\pi$.¹⁷ The main model parameters and the multiplet parameters for the FeO_6 and MoO_6 octahedra are given in Table 1. These parameters follow the expected chemical trend,^{17,18} and are consistent with those in related compounds.^{22–24}

The calculation of the different spectral weights is performed in three steps. First, the Hamiltonian matrix \hat{H} is diagonalized to obtain the ground state $|\psi_0\rangle$. Then, the corresponding Green function $G(\omega)$ is calculated using the following expression:

$$G(\omega) = \left\langle \psi_0 \left| \hat{O}^\dagger \frac{1}{\omega - \hat{H} + i\Gamma/2} \hat{O} \right| \psi_0 \right\rangle,$$

where \hat{O} is the appropriate operator for each experimental technique. For the valence band photoemission spectrum, \hat{O} annihilates the Fe 3d, Mo 4d and O 2p valence electrons. For the core level photoemission spectra, \hat{O} annihilates Fe 2p and Mo

Table 1 Model parameters used in the double cluster calculation. The main parameters are: the Coulomb repulsion U , the p–d charge transfer energy Δ , and the pd σ charge transfer integral T_σ . The multiplet parameters are: the crystal field parameter $10Dq$, the exchange interaction j , and the $pp\sigma$ – $pp\pi$ hybridization. All values are given in eV

Parameter	Fe^{3+}	Mo^{5+}
U	7.5	2.6
Δ	3.0	6.1
T_σ	2.1	3.9
$10Dq$	1.3	3.3
j	0.8	0.6
$pp\sigma$ – $pp\pi$	1.0	1.0



3p core electrons. Finally, the corresponding spectral weight function $A(\omega)$ is obtained using the standard formula:

$$A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G(\omega),$$

The entire calculation procedure is implemented using the built in facilities of the Quanty package.^{25–27} The single cluster model calculations of the FeO₆ and MoO₆ octahedra were performed in the same way and using the same set of parameters.

4 Results and discussion

4.1 Ground state properties

The occupancy of the different configuration in the ground state of Sr₂FeMoO₆ are listed in Table 2. The dominant contribution is given by the charge transfer configurations 3d⁵4d² and 3d⁶4d¹, which are followed by the base ionic configuration 3d⁵4d¹. The relatively large occupancy of the charge transfer configurations indicates a great degree of covalent bonding. The calculated occupation of the Fe 3d orbitals in the ground state is 5.5 electrons, whereas the calculated occupation of the Mo 4d levels is 1.6 electrons. These occupations are larger than the expected Fe³⁺ (3d⁵) and Mo⁵⁺ (4d¹) ionic values, which signals the importance of the Fe 3d–O 2p and Mo 4d–O 2p hybridization. The relevance of hybridization is also revealed by the relatively large occupancy of the double charge transfer configuration 3d⁶4d².

The relatively large percentage of the 3d⁶4d⁰ configuration indicates the importance of non-local Mo–O–Fe charge fluctuations. This configuration is not achieved by the direct 3d⁵4d¹ → 3d⁶4d⁰ process, but rather by the indirect 3d⁵4d¹ → 3d⁶4d¹ → 3d⁶4d⁰ process. On the other hand, the opposite non-local Fe–O–Mo charge transfer 3d⁴d² configuration shows a relatively small occupation. This charge fluctuation is strongly suppressed due to the relatively large exchange stabilization of the Fe 3d⁵ electrons. It is worth noting that the relatively strong 3d⁵4d¹ → 3d⁶4d⁰ process corresponds to the minority Mo 4d¹ electron, whereas the 3d⁵4d¹ → 3d⁴4d² transition involves the majority Fe 3d⁵ electrons and is greatly diminished. The

opposite behavior of the minority vs. majority charge fluctuations is in agreement with the half-metallic character of Sr₂FeMoO₆.

4.2 Fe 2p core level spectroscopy

Fig. 2 shows the experimental Fe 2p core level photoemission spectrum of Sr₂FeMoO₆ (dots). The Fe 2p peak is split by spin-orbit interaction into the Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2} contributions about 711 and 724 eV, respectively. In turn, these peaks are followed by broad charge transfer satellites at around 718 eV and 731 eV.

Fig. 2 also compares the experimental result to the calculated core level spectral weight (solid line). The top panel displays the results of the double cluster calculation, whereas the bottom panel compares to the single cluster model results. The discrete contributions were broadened with Gaussian and Lorentzian broadenings to account for the experimental resolution and the

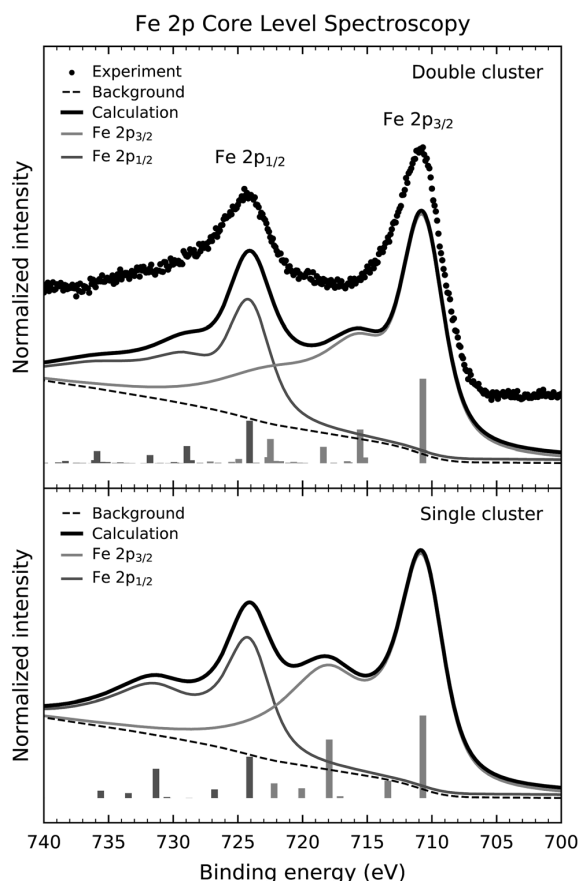


Fig. 2 Fe 2p core level photoemission spectrum of Sr₂FeMoO₆ (dots) compared to the calculated spectral weight (solid line) of the double and single cluster models. The experimental spectrum presents the Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2} components and the respective charge transfer satellites. The calculated spectrum is dominated by well screened Fe 2p⁵3d⁶L states and exhibits satellite structures of Fe 2p⁵3d⁷L² character.

Table 2 Occupancy of the different configurations in the calculated ground state of Sr₂FeMoO₆

Configuration	Occupancy
3d ⁵ 4d ²	20.9%
3d ⁶ 4d ¹	20.0%
3d ⁵ 4d ¹	19.6%
3d ⁶ 4d ²	15.2%
3d ⁵ 4d ³	7.7%
3d ⁶ 4d ⁰	7.3%
3d ⁶ 4d ³	4.8%
3d ⁵ 4d ⁴	1.3%
3d ⁷ 4d ¹	1.2%
3d ⁷ 4d ²	0.7%
3d ⁶ 4d ⁴	0.7%
3d ⁷ 4d ⁰	0.5%
3d ⁴ 4d ²	0.1%



Paper

View Article Online

RSC Advances

core hole lifetime. Finally, an integral background was added to the calculated curve to take into account inelastic processes.

The calculated spectral weight of the double cluster model reproduces satisfactorily the experimental data. The main peaks are due to the well screened Fe $2p^5 3d^6 \bar{L}$ states, whereas the satellite structures are composed of Fe $2p^5 3d^7 \bar{L}^2$ states. These charge transfer satellites in the core level spectrum represent a many-body effect, which reflects the highly correlated nature of the $Fe^{3+} (3d^5)$ ion in Sr_2FeMoO_6 ($U > T_c$). The energy position and relative intensity of the satellites are sensitive to the U , Δ and T_c parameters. On the other hand, the single cluster calculation overestimates the intensity of the charge transfer satellites, mainly because it does not include the non-local screening contribution which comes from the MoO_6 octahedra.

4.3 Mo 3p core level spectroscopy

Fig. 3 shows the experimental Mo 3p core level photoemission spectrum of Sr_2FeMoO_6 (dots). The Mo 3p peaks are split by

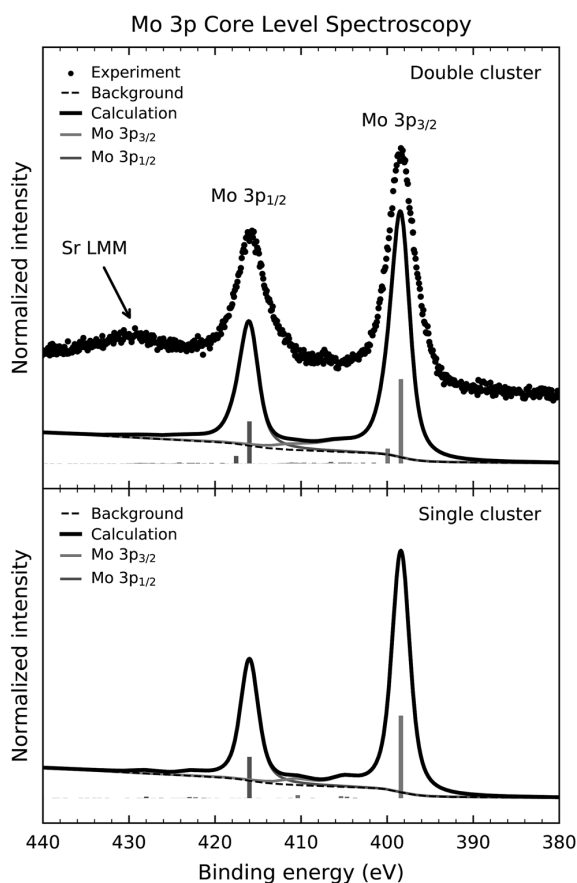


Fig. 3 Mo 3p core-level photoemission spectrum of Sr_2FeMoO_6 (dots) compared to the calculated spectral weight (solid line) of the double and single cluster models. The experimental spectrum presents the Mo $3p_{3/2}$ and Mo $3p_{1/2}$ peaks, while the structure around 430 eV is due to Sr LMM Auger decay. The calculated spectrum is dominated by states with Mo $3p^5 4d^1$ character.

spin–orbit interaction into the Mo $3p_{3/2}$ and Mo $3p_{1/2}$ contributions around 398 and 416 eV, respectively. In this case, the core level spectrum does not exhibit a prominent satellite structure. Finally, the experimental data presents an accidental superposition with the Sr LMM Auger electron decay around 430 eV.

Fig. 3 also compares the experimental data to the calculated core-level spectral weight (solid line) of the double and single cluster models. Likewise, the discrete contributions were also broadened to account for the experimental resolution and the core hole lifetime. In the same way, the integral background was calculated and added to the final calculated curve.

The calculated spectral weight of the double cluster calculation successfully reproduces the peaks in the experimental result. The leading structure at 398 eV arises from mixed Mo $3p^5 4d^2 \bar{L}$ and $3p^5 4d^1$ final states, while the smaller contribution at 400 eV has mainly Mo $3p^5 4d^1$ character. The smaller satellite structure, in this case, is attributed to the less correlated character of the $Mo^{5+} (4d^1)$ ion in Sr_2FeMoO_6 ($U < T_c$). For this reason, the calculated results are less sensitive to the values of the model parameters. In this case, the single cluster calculation reproduces reasonably well the experimental spectrum, mainly because the charge transfer processes are less important than in the Fe 2p core level spectrum.

4.4 Valence band spectroscopy

Fig. 4 presents the experimental valence band photoemission spectrum of Sr_2FeMoO_6 (dots). The dashed line denotes the Fermi level energy E_F . The spectrum is composed of three main regions: the Fe 3d–O 2p–Mo 4d mixed states close to the Fermi level, the non-bonding and bonding O 2p band from 9 to 4 eV, and the Fe 3d charge transfer satellites from 15 to 9 eV.

Fig. 4 also compares the experimental data to the calculated spectral weight (solid line) using double and single cluster model calculations. The individual contributions of the Fe 3d, Mo 4d and O 2p states are presented below. The intensity of the peaks were weighted with the appropriate photoelectron cross-sections for a photon energy of 1840 eV. The discrete peaks were convoluted with a Gaussian function to account for the experimental resolution. Finally, an integral background was added to take into account inelastic scattering effects. The single cluster result was calculated using a linear combination of the FeO_6 and MoO_6 single clusters.

The calculated spectral weight of the double cluster model is in good agreement with the experimental valence band photoemission data. The first feature around 1.0 eV is attributed to Fe 3d–O 2p–Mo 4d mixed states; these are related to the non-local charge fluctuations which give rise to the conducting behavior of Sr_2FeMoO_6 . The Fe 3d states are split by crystal field effects into the Fe t_{2g} and Fe e_g contributions, and appear about 5.5 and 4.0 eV, respectively. The non-bonding O 2p band corresponds to O 2p states which are not hybridized with Fe 3d and Mo 4d states, and shows up between 4.0 and 8.0 eV (purple line). On the other hand, the bonding O 2p band corresponds to O 2p states which are hybridized with Fe 3d and Mo 4d states, and arises from 6.0 and 10.0 eV (blue line). Finally, the charge



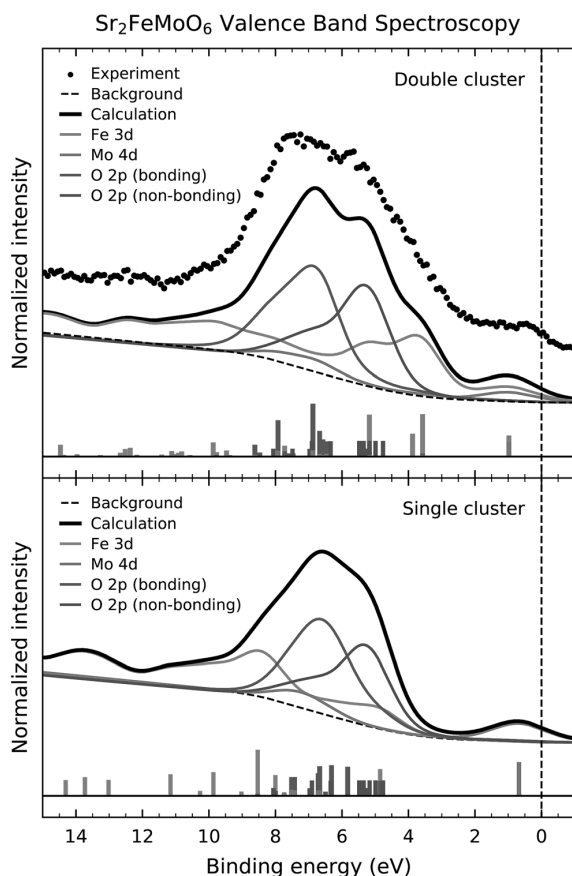


Fig. 4 Valence band photoemission spectrum of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (dots) compared to the calculated spectral weight (solid line) of the double and single cluster models. The experimental spectrum is composed of Fe 3d–O 2p–Mo 4d mixed states close to the Fermi level, non-bonding and bonding O 2p band from 9 to 4 eV, and the Fe 3d charge transfer satellites from 15 to 9 eV. The first feature around 1 eV is attributed to Fe 3d–O 2p–Mo 4d mixed states, while the bottom of the valence band is dominated by charge transfer satellites related to the Fe 3d states.

transfer satellites, mostly related to the Fe 3d states, emerge above 9.0 eV. We note that the Fe 3d–O 2p and Mo 4d–O 2p hybridization are crucial to describe the features in the valence band spectrum. Further, the correlation effects of the Fe 3d states is essential to explain the charge transfer satellites at high binding energies.

The Mo 4d spectral weight (green line) presents a peak around 1.0 eV as well as structure about 8.0 eV. The former is related to the Fe 3d–O 2p–Mo 4d mixed states, whereas the later is attributed to Mo 4d–O 2p hybridization. The energy position and relative intensity of these Mo 4d structures are in agreement with those observed in a recent Mo L_3 resonant photoemission experiment.²¹

Although the single cluster model results reproduce the overall shape of the valence band, they fail to explain the magnetic order and the electrical conductivity of the

compound. The double cluster model gives an anti-parallel ordering of the Fe 3d⁵ and Mo 4d¹ magnetic moments, which is in agreement with the observed ferrimagnetic ordering in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, whereas the single cluster model produces an independent alignment of the magnetic moments yielding a paramagnetic state. Further, the double cluster model indicates the importance of the non-local Fe 3d–O 2p–Mo 4d fluctuations, which are related to the half-metallic character of this oxide, whereas the single cluster model only consider the local Fe 3d–O 2p and Mo 4d–O 2p fluctuations and gives rise to an insulating state.

The non-local charge fluctuations are reflected not only in the composition of the ground state, but also contribute to the individual transitions in the experimental spectra. In fact, the first removal state in the valence band spectra, around 1 eV, is a non-local Fe 3d–O 2p–Mo 4d mixed state, according to the double cluster, but it is a local Mo 4d–O 2p state in the single cluster calculation. Therefore, the double cluster calculation is crucial to explain not only the physical properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, but also the character of the spectral features present in the valence band spectrum.

5 Summary and conclusions

In summary, we studied the electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ using bulk sensitive photoemission spectroscopy. The experimental data were analyzed using configuration interaction cluster model calculations. The charge transfer 3d⁵L4d² and 3d⁶L4d¹ configurations dominate the ground state; this indicates a large degree of Fe–O and Mo–O hybridization in this compound. The occupancy of the 3d⁶4d⁰ configuration shows the importance of non-local Fe–O–Mo charge fluctuations; this configuration is achieved through the indirect 3d⁵L4d¹ → 3d⁶L4d¹ → 3d⁶4d⁰ process. This non-local charge fluctuation occurs in the minority spin channel, whereas the transitions in the majority spin sector are strongly suppressed; which is in accordance with the half-metallic character attributed to the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound. The Fe 2p core level photoemission spectrum shows rather large charge transfer satellites. These satellites are related to many-body effects caused by the highly correlated nature of the Fe 3d levels. On the other hand, these effects are smaller in the Mo 3p core level spectrum due to the less correlated character of the Mo 4d states. Charge transfer satellites are also observed in the valence band spectrum and are again associated to the Fe 3d electrons. Although the single cluster model calculations are able to reproduce the experimental spectra, they fail to explain the physical properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ compound. In this context, the double cluster model calculations are crucial to explain both the ferrimagnetic ordering and the half-metallic character of this compound. To conclude, the metal–oxygen hybridization, non-local Fe–O–Mo charge fluctuations, and many-body effects are all relevant topics in the electronic structure of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.



Acknowledgements

The authors would like to thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Fundação Araucária do Paraná for their financial support.

References

- 1 K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature*, 1998, **395**, 677–680.
- 2 Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 422–427.
- 3 L. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez and J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 781–783.
- 4 A. Gupta and J. Z. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **200**, 24–43.
- 5 M. Ziese, *Rep. Prog. Phys.*, 2002, **65**, 143.
- 6 D. Serrate, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, M. R. Ibarra and J. Galibert, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 436226.
- 7 D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray and A. Kumar, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 2549–2552.
- 8 M. S. Moreno, J. E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sánchez, A. de Siervo, R. Landers and G. Zampieri, *Solid State Commun.*, 2001, **120**, 161–164.
- 9 K. Kuepper, I. Balasz, H. Hesse, A. Winiarski, K. C. Prince, M. Matteucci, D. Wett, R. Szargan, E. Burzo and M. Neumann, *Phys. Status Solidi A*, 2004, **201**, 3252–3256.
- 10 T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakizaki, H. Nakajima, O. Morimoto, S. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada and Y. Aiura, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **66**, 035112.
- 11 J.-S. Kang, J. H. Kim, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Suga, S. W. Han, K. H. Kim, T. Muro, Y. Saitoh, C. Hwang, C. G. Olson, B. J. Park, B. W. Lee, J. H. Shim, J. H. Park and B. I. Min, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **66**, 113105.
- 12 J. Navarro, J. Fontcuberta, M. Izquierdo, J. Avila and M. C. Asensio, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **69**, 115101.
- 13 S. Ray, A. Kumar, D. D. Sarma, R. Cimino, S. Turchini, S. Zennaro and N. Zema, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 097204.
- 14 K. Kuepper, M. Kadiroglu, A. V. Postnikov, K. C. Prince, M. Matteucci, V. R. Galakhov, H. Hesse, G. Borstel and M. Neumann, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, **17**, 4309–4317.
- 15 M. Besse, V. Cros, A. Barthélémy, H. Jaffrès, J. Vogel, F. Petroff, A. Mirone, A. Tagliaferri, P. Bencok, P. Decorse, P. Berthet, Z. Szotek, W. M. Temmerman, S. S. Dhesi, N. B. Brookes, A. Rogalev and A. Fert, *Europhys. Lett.*, 2002, **60**, 608–614.
- 16 G. van der Laan, C. Westra, C. Haas and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, 1981, **23**, 4369–4380.
- 17 A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda and M. Takano, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1992, **45**, 1561–1570.
- 18 M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.*, 1998, **70**, 1039–1263.
- 19 E. B. Guedes, M. Abbate, K. Ishigami, A. Fujimori, K. Yoshimatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, F. C. Vicentin, P. T. Fonseca and R. J. O. Mossaneck, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **86**, 235127.
- 20 M. Abbate, F. C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M. C. Rocha and H. Tolentino, *J. Synchrotron Radiat.*, 1999, **6**, 964–972.
- 21 H. P. Martins, F. Prado, A. Caneiro, F. C. Vicentin, R. J. O. Mossaneck and M. Abbate, *Europhys. Lett.*, 2017, **118**, 37002.
- 22 H. P. Martins, F. Prado, A. Caneiro, F. C. Vicentin, D. S. Chaves, R. J. O. Mossaneck and M. Abbate, *J. Alloys Compd.*, 2015, **640**, 511–516.
- 23 M. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto, A. Fujimori, S. Kawasaki and M. Takano, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **65**, 165120.
- 24 V. Stoeberl, M. Abbate, L. M. S. Alves, C. A. M. dos Santos and R. J. O. Mossaneck, *J. Alloys Compd.*, 2017, **691**, 138–143.
- 25 M. W. Haverkort, M. Zwierzycki and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **85**, 165113.
- 26 M. W. Haverkort, G. Sangiovanni, P. Hansmann, A. Toschi, Y. Lu and S. Macke, *Europhys. Lett.*, 2014, **108**, 57004.
- 27 Y. Lu, M. Höppner, O. Gunnarsson and M. W. Haverkort, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, **90**, 085102.

